

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

**COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES**

PREMIÈRE THÈSE

**Réactivité de certains sels
d'arylazobenzylammonium**

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Protection du tungstène à haute température

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Mohamed ABDALLAH**

Licencié ès-Sciences

Ingénieur des Industries Chimiques

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

soutenues le 14 mai 1968

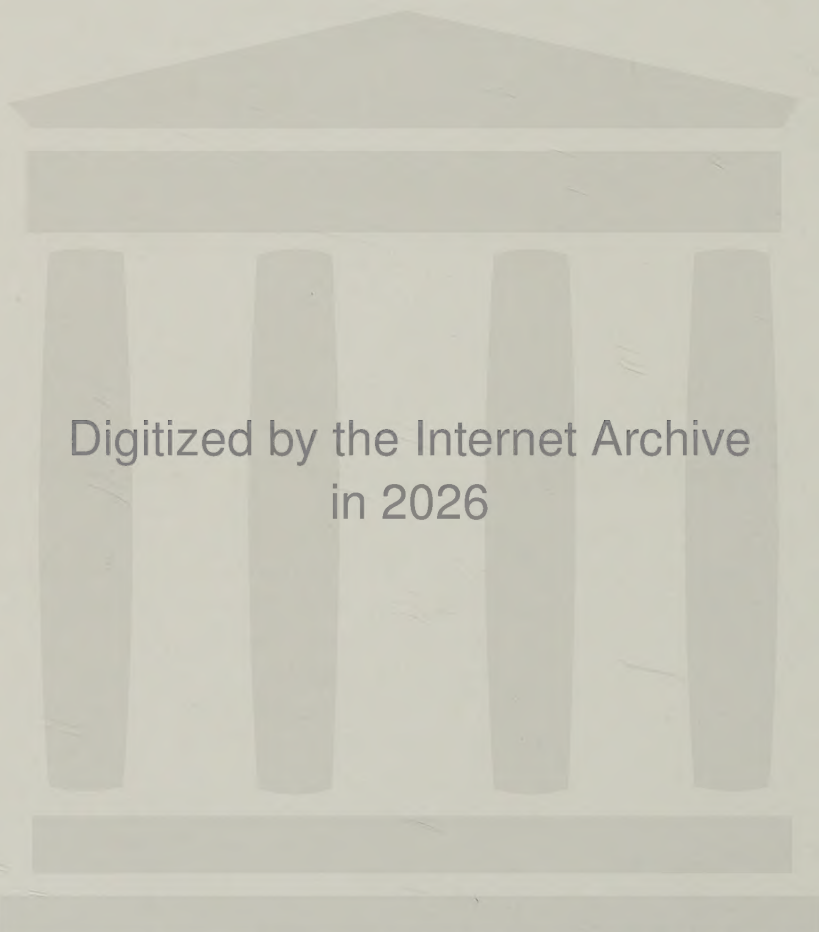
devant la commission d'Examen

JURY

M. Jacques AUBRY, Président

**MM. Jean NEEL
Jacques LEVISALLES** } Examinateurs

M. Henri WAHL, Invité.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0001

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

**COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES**

PREMIÈRE THÈSE

Réactivité de certains sels d'arylazobenzylammonium

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Protection du tungstène à haute température

**Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques**

par Mohamed ABDALLAH

Licencié ès-Sciences

Ingénieur des Industries Chimiques

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

soutenues le 14 mai 1968

devant la commission d'Examen

JURY

M. Jacques AUBRY, Président

**MM. Jean NEEL
Jacques LEVISALLES** } **Examineurs**

M. Henri WAHL, Invité.

UNIVERSITÉ DE NANCY FACULTÉ DES SCIENCES

ANNÉE SCOLAIRE 1967-1968

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires :

MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL -
L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER -
GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de conférences honoraires :

MM. LIENHART - PIERRET

PROFESSEURS :

MM. DELSARTE
ROUBAULT
CAPELLE
VEILLET
BARRIOL
BIZETTE
GUILLIEN
GIBERT
LEGRAS
BOLFA
NICLAUSE
FAIVRE
AUBRY
COPPENS
DUVAL
FRUHLING
HILLY
LE GOFF
SUHNER
CHAPON
HEROLD
SCHWARTZ B.
* MALAPRADE
MANGENOT

Analyse supérieure
Géologie
Mécanique rationnelle
Biologie animale
Chimie théorique
Physique
Electronique
Chimie physique
Mécanique rationnelle
Minéralogie
Chimie
Physique appliquée
Chimie minérale
Radiogéologie
Chimie
Physique
Géologie
Génie chimique
Physique expérimentale
Chimie biologique
Chimie minérale industrielle
Exploitation minière
Chimie
Botanique

GAYET
HADNI
* BASTICK
DUCHAUFOR
GARNIER
NEEL
BERNARD
* CHAMPIER
* GAY
STEPHAN
* CONDE
* WERNER
EYMARD
LEVISALLES
Mme HERVE
MM. FELDEN
* GOSSE
* DAVOINE
HORN
* ROCCI
Mme LUMER
N...
N...

Physiologie
Physique
Chimie
Pédologie
Agronomie
Chimie organique industrielle
Géologie appliquée
Physique
Chimie biologique
Zoologie
Zoologie
Botanique
Calcul différentiel et intégral
Chimie organique
Méthodes mathématiques de
la physique
Physique
Mécanique physique
Physique (E.N.S.M.I.M.)
Physique 1^{er} cycle
Géologie
Mathématiques
Chimie biologique
Mécanique appliquée

(* Professeur titulaire à titre personnel)

Maîtres de conférences :

Mme BASTICK
MM. GUDEFIN
VUILLAUME
FRENTZ
MARI
AUROUZE
DEVIOU
FLECHON
Mlle HUET
VIGNES
BALESDENT
BLAZY
JANOT
JACQUIN
MAINARD
CACHAN
MARTIN
PAULMIER

Chimie P.C. Epinal
Physique
Psychophysiologie
Biologie animale
Chimie (I.S.I.N.)
Géologie
Physique du solide
Physique P.C.
Mathématiques C.B.G.
Métallurgie
Thermodynamique chimique
appliquée (E.N.S.I.C.)
Minéralogie appl. (E.N.S.G.)
Physique P.C. Epinal
Pédologie et chimie agricoles
Physique M.P.
Entomologie appl. (E.N.S.A.)
Chimie P.C.
Mécanique expérimentale

PROTAS
JOSEFOWICZ
JURAIN
RIVAIL
VILLERMAUX
METCHE
PAIR
BAUMANN
DURAND
GRANGE
N...
N...
N...
N...
N...
N...
N...
N...
N...
N...

Minéralogie
Physico-chimie
Géologie C.B.G.
Chimie appl. (C.U.C.E.S.)
Génie chimique
Biochimie appl. (Brasserie)
Mathématiques appliquées
Physique 1^{er} cycle
Physique
Physique (I.S.I.N.)
Mécan. des fluides (I.S.I.N.)
Mécanique (I.S.I.N.)
Probabilités et statistiques
Mathématiques
Mathématiques P.C.
Mathématiques C.B.G.
Physiologie animale
Mathématiques M.P.
Exploitation minière (E.N.S.
M.I.M.)

SECRETAIRE PRINCIPAL : M. C. CARON



A mon Maître,
Monsieur Henri WAHL,
Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers,
en témoignage de ma très profonde reconnaissance.

A ma femme,
A mes parents,
A mes beaux-parents.

AVANT-PROPOS

Le travail qui va être exposé m'a été proposé par Monsieur le Professeur Henri WAHL, et a été commencé dans son laboratoire de la Faculté des Sciences de Nancy, et effectué principalement au Conservatoire National des Arts et Métiers.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude. Sa bienveillante attention et ses nombreux encouragements et conseils ont été pour moi une aide très précieuse.

Je prie Monsieur le Doyen AUBRY de croire à l'assurance de mon profond respect. Je lui suis infiniment reconnaissant de la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et je suis très heureux qu'il ait bien voulu me faire l'honneur de présider mon Jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement Monsieur le Professeur Jean NEEL qui a bien voulu me patronner auprès de la Faculté des Sciences de Nancy et participer à mon Jury.

Mes remerciements les plus vifs vont également à Monsieur le Professeur J. LEVISALLES qui a bien voulu faire partie de mon Jury.

Ce travail a pu être effectué grâce à l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique. Je prie Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. de bien vouloir trouver ici l'expression de ma plus vive gratitude, ainsi que Monsieur le Professeur J. RIGAUDY pour la bienveillance qu'il a témoignée à mon égard, en sa qualité de « Parrain » auprès de cet organisme.

Je remercie également très vivement Monsieur le Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers pour les facilités qu'il a bien voulu m'accorder dans son établissement.

Il m'est agréable, enfin, de me souvenir ici de mes collègues de laboratoire de Nancy et de Paris, et de les remercier tous pour leur excellente camaraderie.

INTRODUCTION

Depuis l'antiquité jusqu'à une date récente, la fixation d'un colorant sur une fibre se faisait par voie physique, soit par rétention mécanique, soit par adsorption, selon des procédés où l'empirisme séculaire avait une large part.

La création en 1856 des colorants synthétiques ne modifia pas profondément la situation aussi longtemps que l'on n'eût à teindre que les fibres naturelles : laine, coton, soie, lin.

Mais l'apparition des esters de cellulose après la première guerre mondiale mit en évidence pour la première fois le fait qu'une fibre textile plongée dans une solution colorée peut ne pas retenir la moindre trace de colorant.

La multiplication des fibres plus ou moins hydrophobes depuis la découverte du Nylon a conduit à étudier plus systématiquement le phénomène de la teinture, non seulement des fibres nouvelles mais corrélativement celle des fibres hydrophiles classiques.

En même temps, la connaissance de la nature intime des fibres incitait à rechercher un moyen de créer des liens de covalence entre fibres et colorants ; c'est ainsi que sont nés les colorants réactifs.

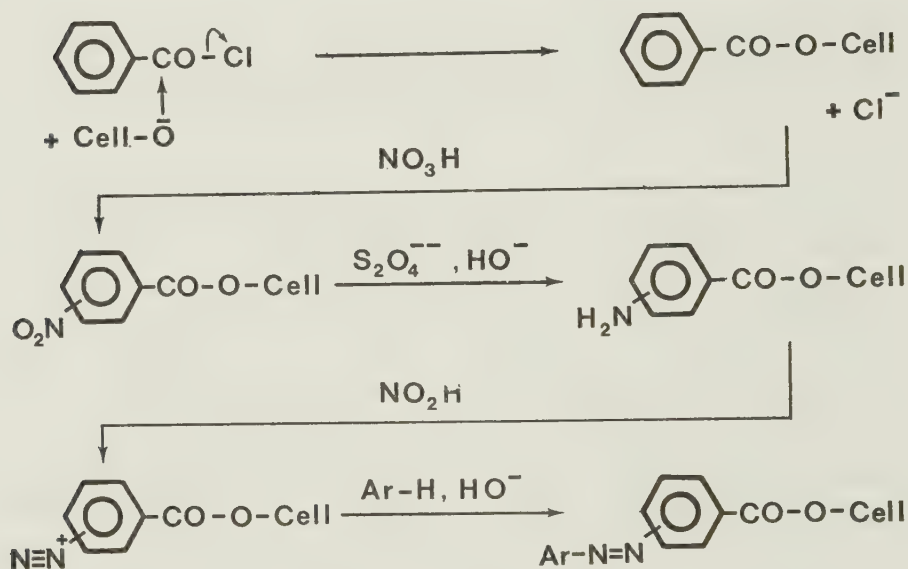
Les premiers résultats spectaculaires dus aux travaux de VICKERSTAFF (81) puis de BOHNERT (6) et de WEGMANN (84), ont révélé l'intérêt de tels procédés pour réaliser des nuances résistant aux traitements humides sur coton.

Il en est résulté que les recherches des groupes réactifs se sont sans cesse accrues depuis 1956, et de très nombreux brevets ont été déposés dans divers pays.

A vrai dire, en ce qui concerne la cellulose, des essais empiriques d'alcoylation ou d'acylation par des composés colorés ou susceptibles de conduire à des composés colorés, illustrent une idée assez ancienne :

Dès 1895, CROSS et BEVAN (15) ont préparé des esters cellulodiques colorés en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la cellulose et en soumettant successivement le composé benzoylé

obtenu à une nitration suivie d'une réduction, d'une diazotation puis d'une copulation, selon :



Ce procédé ne fut jamais employé à cause de sa complication ; par ailleurs, la molécule colorée est liée à la cellulose par un pont ester, et cette liaison est relativement sensible aux agents alcalins communément utilisés en teinture.

Plus tard, PEACOCK (52) éthérifie la cellulose par les chlorures de nitro-3 ou nitro-4 benzylphényldiméthylammonium, et obtient des nitrobenzylcelluloses dont la réduction suivie d'une diazotation et d'une copulation conduit à des celluloses colorées.

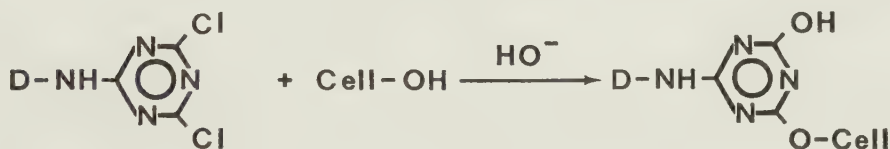
Ces éthers cellulosiques ont été obtenus plus tard en 1934 par DREYFUS (20) par action des chlorures de nitro-3 ou nitro-4 benzyle sur la cellulose.

Mais il a fallu attendre 1956, date de l'apparition sur le marché des colorants Procion de la société I.C.I. (69) pour voir que l'on pouvait obtenir directement des dérivés colorés de la cellulose par réaction de celle-ci avec des colorants réactifs.

La synthèse de ces colorants Procion est basée sur les propriétés

particulièrement remarquables du chlorure de cyanuryle qui se prête aisément à la préparation de dérivés mono-, di-, ou trisubstitués par condensation avec des composés aminés, comme cela a été montré pour la première fois en 1923 par la société Ciba (68).

Cette synthèse consiste à faire réagir un colorant D-NH₂ possédant un groupement amine primaire libre et un groupement hydrosolubilisant avec du chlorure de cyanuryle pour obtenir des colorants solubles dans l'eau et ayant un ou deux atomes d'halogène mobiles susceptibles de réagir avec la cellulose en milieu alcalin, donnant lieu à une liaison covalente entre la cellulose et le colorant, selon :

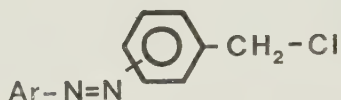


Très peu de temps après l'apparition des colorants Procion, la société Ciba, dont les travaux dans ce domaine se poursuivaient dans la même direction que ceux de la société I.C.I., lance sur le marché les colorants Cibacron dont la constitution est identique à celle des colorants Procion.

Le succès obtenu par ces colorants fut alors tel que toutes les firmes de matières colorantes ont depuis cherché à réaliser la synthèse de colorants réactifs nouveaux.

C'est ainsi que l'on voit apparaître successivement les colorants Rémazol de la société Hoechst dont le groupe réactif est l'ester sulfurique d'une hydroxyéthylsulfone, et qui réagit avec la cellulose par l'intermédiaire d'une vinylsulfone ; les colorants Permafex de la société Bayer, de constitution voisine, mais dont le groupe réactif est l'ester sulfurique d'une hydroxyéthylsulfonamide et qui réagit avec la cellulose par l'intermédiaire d'une vinylsulfonamide ; enfin les colorants Réacton de la société Geigy, et Drimarène de la société Sandoz dérivés de la tétrachloropyrimidine et dont le comportement vis-à-vis de la cellulose est analogue à celui des colorants Procion.

Ces découvertes ont été suivies de beaucoup d'autres, notamment de l'apparition de colorants azoïques dérivés du chlorure de benzyle (13,48) du type :



La littérature concernant les colorants réactifs est essentiellement constituée de brevets, et relativement peu d'études théoriques ont été faites sur la réaction entre ces derniers et la cellulose, sauf en ce qui concerne les colorants Procion et les colorants Rémazol pour lesquels la réaction est décrite et étudiée en détails par de nombreux auteurs comme VICKERSTAFF (81), BOHNERT (6) et WEGMANN (84).

On a notamment remarqué que l'addition de faibles quantités d'amines tertiaires au milieu réactionnel fibre-colorant augmente de manière très appréciable la vitesse de cette réaction, par la formation des sels quaternaires intermédiaires correspondant aux colorants réactifs halogénés.

La synthèse de ces derniers a été réalisée, et on a montré que l'hypothèse précédente est pleinement justifiée (17).

D'autre part, il est bien connu qu'il est possible d'éthérifier superficiellement les groupes OH de la cellulose à l'aide de sels d'ammonium à longues chaînes qui communiquent à la fibre un caractère hydrophobe prononcé, la rendant imperméable ou tout au moins non mouillable.

C'est pourquoi Monsieur le Professeur Henri WAHL nous a proposé de faire la synthèse de colorants arylazobenzylammonium, d'étudier la réactivité de ces composés et de voir quelles sont les possibilités de réaction de tels sels quaternaires vis-à-vis de la cellulose.

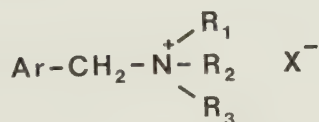
Le plan de notre travail est le suivant :

- Historique et bibliographie des réactions de benzylation par les sels quaternaires benzylés,
- Synthèse des sels d'arylazobenzylammonium,
- Etude de la réactivité de ces sels quaternaires,
- Action sur la cellulose,
- Conclusion.

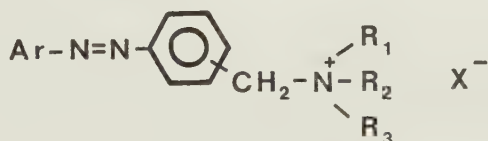
HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE DES REACTIONS DE BENZYLATION PAR LES SELS QUATERNAIRES BENZYLES

La réactivité des sels quaternaires benzylés vis-à-vis de composés alcoylables est connue depuis longtemps.

Si la littérature est riche en exemples de benzylation par des composés simples du type



possédant des substituants simples, méthyle ou nitro sur le noyau aromatique, aucune étude systématique n'a été faite jusqu'ici sur des sels de benzylammonium dérivés de colorants azoïques du type



dans lesquels Ar est un groupement phényle ou naphthyle éventuellement substitué.

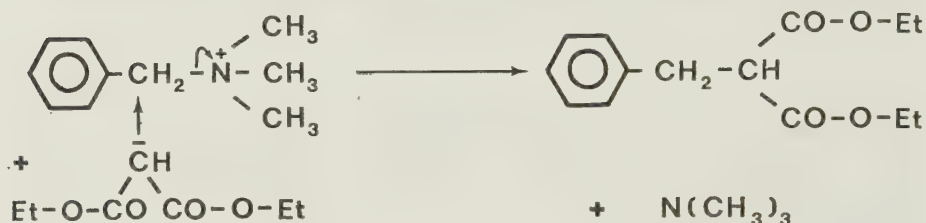
Les sels quaternaires benzylés sont en général des composés extrêmement réactifs qui provoquent des réactions de C-benylation, de N-benylation, d'O-benylation, de S-benylation, et qui subissent également des transpositions intramoléculaires.

Nous examinerons successivement ces différentes réactions.

Réactions de C-benylation :

L'action du cyanure de potassium sur le chlorure de benzylphényl-diméthylammonium a été utilisée en 1909 par VON MEYER et SCHWABE (49) pour réaliser la synthèse du cyanure de benzyle.

En 1944, SNYDER et ses collaborateurs (66) font réagir le bromure de benzyltriméthylammonium sur le malonate d'éthyle sodé, selon :



puis étendent cette réaction à la synthèse d'autres malonates substitués comme le phénéthyl-1 malonate d'éthyle (63), ou le méthoxy-2 diéthylmalonylméthyl-1 naphthalène (64).

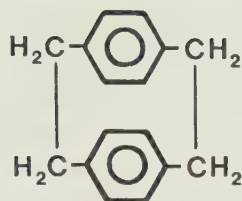
Reprenant la méthode de VON MEYER et SCHWABE, ils obtiennent le méthoxy-2 cyanométhyl-1 naphthalène par action du chlorure de méthoxy-2 naphthylméthyl-1 triméthylammonium sur le cyanure de sodium (64).

Entre temps KURSANOV et ses collaborateurs obtiennent par chauffage du chlorure de benzylphényldiméthylammonium avec du phénol, du naphthol-1 ou du naphthol-2, essentiellement des composés C-benzylés (61) et réalisent la synthèse de polyphénols C-benzylés par action de l'iodure de phénéthyl-1 triméthylammonium sur le dihydroxy-2,4 benzène et le trihydroxy-2,4,6 benzène (45).

La réactivité des sels quaternaires benzylés a fait supposer qu'ils sont les intermédiaires actifs dans la C-benzylation du cyanoacétate de méthyle par la benzyldiméthylamine (65) et du cyanure de benzyle par le chlorure de benzyle (en présence de triéthylamine) (37).

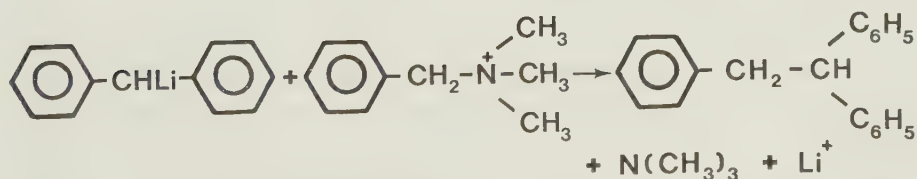
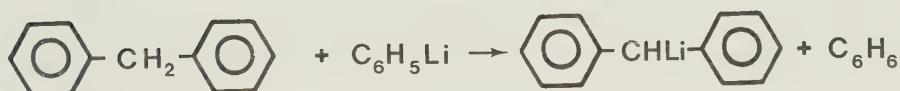
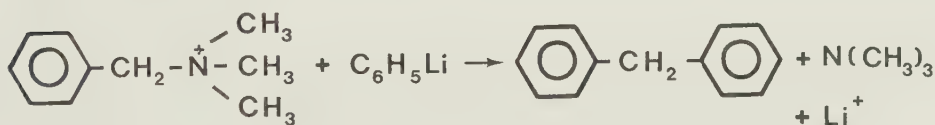
L'introduction d'un groupe méthyle en ortho ou en para du groupement méthylammonium quaternaire dans le noyau aromatique conduit à des C-benzylations dans des conditions où l'on s'attend à avoir des O-benzylations.

Ainsi la décomposition de l'hydroxyde de méthyl-4 benzyltriméthylammonium (30,85) conduit à un mélange de poly-p-xylylène et d'un dimère auquel on a attribué la formule cyclique :



La décomposition de l'hydroxyde de méthyl-2 benzyltriméthylammonium conduit non seulement à des produits analogues, mais également à des quantités notables de produits d'O-benzoylation (30).

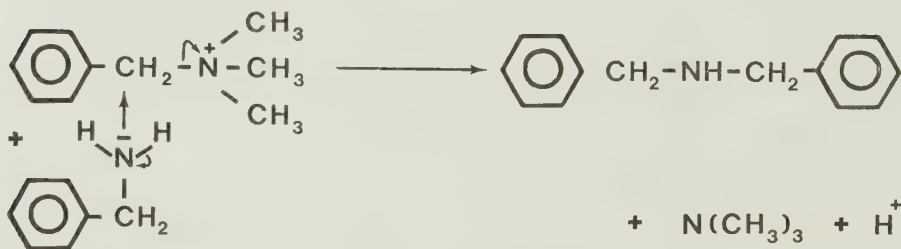
Enfin, l'action du phényllithium sur le chlorure de benzyltriméthylammonium étudiée par WITTIG, MANGOLD et FELLETSCHIN (87) dans l'éther, conduit non pas au diphenylméthane mais au triphényl-1,1,2 éthane, selon :



Les produits de réaction deviennent encore plus complexes quand on étudie l'action du chlorure de dibenzyl diméthylammonium sur le butyllithium dans l'ammoniac liquide (47) et consistent en un mélange d'hydrocarbures (toluène, n-pentylbenzène, trans-stilbène, diphenyl-1,2 hexane) et d'amines (N,N diméthylbenzylamine, N,N diméthyl diphenyl-1,2 éthylamine, o,N,N triméthylbenzhydrylamine et o,N diméthyldibenzylamine).

Réactions de N-benylation :

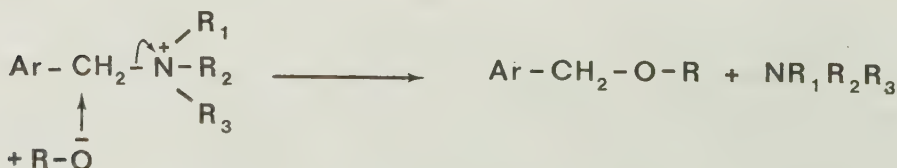
Les sels quaternaires benzylés, chauffés en présence d'amine primaire ou secondaire donnent lieu à des réactions d'échange d'amine. VON BRAUN, KUHN et GOLL (7) obtiennent par action du bromure de benzyltriméthylammonium sur la benzylamine, de la dibenzylamine et de la triméthylamine, selon :



Ce type de réaction est repris par KURSANOV et VITT (45) qui alcoylent la pipéridine et la morpholine sur l'azote à l'aide de l'iodure de phénéthyl-1 triméthylammonium, et par SNYDER et BREWSTER (63) qui obtiennent la (méthoxy-2' naphtyl-1')-méthyl-1 pipéridine par action de l'iodure de (méthoxy-2' naphtyl-1')-méthyltriméthylammonium sur la pipéridine.

Réactions d'O-benylation :

On peut ramener la plupart des réactions d'O-benylation à l'attaque du carbone alpha du cation benzylammonium par un anion RO⁻, où R peut être un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle, aryle ou acyle, selon :



a) Par décomposition des hydroxydes de benzylphényldiméthylammonium (50), de benzyltriméthylammonium et de benzyltriéthylammonium

(14), on obtient l'alcool benzylique et l'amine tertiaire correspondante (diméthylaniline, triméthylamine ou triéthylamine). Il n'est cependant pas nécessaire d'isoler les hydroxydes puisque l'on obtient le même résultat en traitant un sel quaternaire benzylé comme le chlorure de benzylphényldiméthylammonium par une solution de potasse (49).

Dans le cas de composés substitués sur le noyau comme les chlorures de méthyl-2 ou méthyl-4 benzyltriméthylammonium, leur comportement en milieu basique aqueux étudié en 1967 par GRIGORYAN et ses collaborateurs (30), est déjà plus complexe : la proportion de produits de C-benzylation est importante d'une part, et d'autre part comme produits d'O-benzylation, on obtient les éthers bisbenzyliques substitués et non les alcools, et en proportion très faible pour l'isomère para.

b) Par action d'alcoolates alcalins sur les sels quaternaires benzylés on obtient des éthers dissymétriques : ACHMATOVICZ, PERKIN et ROBINSON (2) préparent ainsi l'éther méthylbenzylique par action du méthanol sur les chlorures de benzyltriméthylammonium et benzylphényldiméthylammonium, en présence de potasse. INGOLD et PATEL (35) font de même la synthèse de l'éther éthylbenzylique par action de l'alcoolate de sodium sur l'iodure de benzyltriméthylammonium.

Ces travaux ont été poursuivis par KURSANOV et ses collaborateurs qui, par simple chauffage des solutions de sels quaternaires benzylés dissous dans différents alcools primaires, obtiennent les éthers dissymétriques correspondants : l'éther n-pentylbenzylique par action du chlorure de benzylphényldiméthylammonium sur le n-pentanol, l'éther décylbenzylique par action du chlorure de benzylpyridinium sur le décanol (61), et les éthers phénéthyl-1 méthylique et phénéthyl-1 butylique par action de l'iodure de phénéthyl-1 triméthylammonium sur le méthanol et le butanol (45).

SOMMELET (70, 71) avait préparé de même l'éther benzhydrylméthylique par action du bromure de benzhydryltriméthylammonium sur le méthanol.

Le rendement de ces réactions d'éthérification par les sels quater-

naires benzylés est en général convenable (environ 60 %), et ces synthèses semblent pour la plupart aisées.

Cependant, la présence d'une chaîne latérale sur l'alcool à étherifier diminue considérablement les rendements des réactions de benzylation.

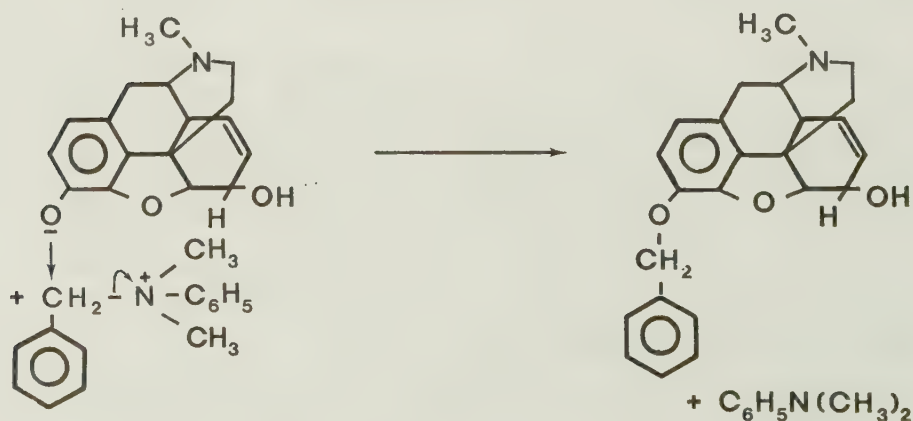
Ainsi, RATH et EINSELE (56) étudiant l'action du chlorure de benzylphényldiméthylammonium sur l'alcool isoamylique constatent que les rendements en éther isoamylbenzylique varient de 0 % (en l'absence de toute base) à 14 % (en présence de sodium).

c) En présence de base alcaline, les phénols sont aisément O-benzylés par les sels quaternaires benzylés.

VON MEYER (49) prépare ainsi l'éther phénylbenzylique par action du chlorure de benzylphényldiméthylammonium sur une solution alcaline de phénol.

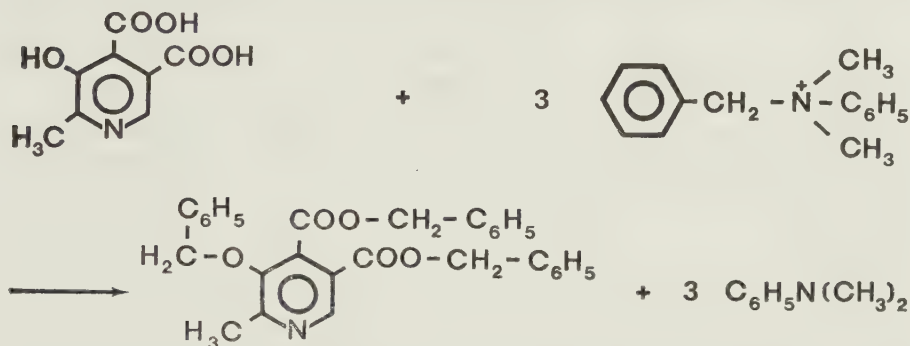
Un peu plus tard, HLA BAW (33) fait la synthèse de différents éthers phénylbenzyliques substitués.

Enfin RODIONOW (58) prépare la benzyl-3 morphine (péronine) par action du chlorure de benzylphényldiméthylammonium sur la morphine, en présence d'éthylate de sodium, selon :



Ces éthers phénoliques peuvent être obtenus par décomposition thermique des aryloxydes des sels quaternaires benzylés (32) ou

par l'action des hydroxydes des sels quaternaires sur les phénols : WUEST et ses collaborateurs (89) préparent ainsi un dérivé tribenzylé par action de l'hydroxyde de benzylphényldiméthylammonium sur l'acide méthyl-2 hydroxy-3 pyridine dicarboxylique-4,5 selon :



Cependant en l'absence de base, l'action des sels quaternaires benzylés sur les phénols est plus complexe, car elle conduit non seulement aux éthers arylbenzyliques attendus (avec de fort mauvais rendements), mais également à des produits de C-benzylation (45,61).

d) L'action des sels quaternaires benzylés sur les éthers a été étudiée par KURSANOV et ses collaborateurs.

Ces réactions de transéthérification ont lieu vers 200°C et leur rendement est assez faible.

Ainsi le chlorure de benzylpyridinium réagit sur les éthers phénylméthylque et phényléthylque pour donner l'éther phénylbenzylique. Son action sur l'éther éthylbenzylique conduit à l'éther bisbenzylique, ce dernier composé étant également obtenu par transéthérification de l'oxyde de butyle par le chlorure de benzylphényldiméthylammonium (42,43).

Ces réactions s'accompagnent de C-benzylations puisque l'on isole des quantités notables de benzyl-4 pyridine et de benzyl-4 diméthylaniline, à côté de quantités plus faibles d'hydroxy-4 et d'alcoxy-4 diphenylméthane.

e) Les acides ou leurs sels alcalins sont estérifiés par les sels quaternaires benzylés.

VON MEYER et SCHWABE (49) préparent ainsi l'acétate et le benzoate de benzyle par action de l'acétate de sodium et du benzoate de potassium sur le chlorure de benzylphényldiméthylammonium.

Plus tard, SNYDER et BREWSTER (63) obtiennent l'acétate de phénéthyle-1 par action de l'acide acétique sur l'hydroxyde de phénéthyl-1 triméthylammonium, à côté de quantités appréciables de styrène et de phénéthyl-1 diméthylamine.

WUEST et ses collaborateurs (88,89) font la synthèse d'esters benzylés d'acides pyridine mono- et dicarboxyliques par action de l'hydroxyde de benzylphényldiméthylammonium sur les acides correspondants.

Enfin, les sels quaternaires benzylés ont été reconnus être les intermédiaires actifs dans les réactions de benzylation des anhydrides et des chlorures d'acides (78) d'une part et des esters méthyliques d'autre part (22), par les benzylamines N-disubstituées.

f) Le dernier type d'O-benylation qui a été étudié est celui de la cellulose par les sels quaternaires benzylés. Il est beaucoup moins riche en exemples.

En 1926, PEACOCK (52) étherifie la cellulose par les chlorures de nitro-3 et nitro-4 benzylphényldiméthylammonium, obtenant ainsi des composés nitrobenzylés de la cellulose, qui par réduction, diazotation et copulation avec divers copulants conduisent à des dérivés colorés de la cellulose.

Ce type de réaction a été réexaminé en 1959 par RATH et EINSELE (56) qui étudient l'action sur la cellulose de 24 sels d'onium de structures très diverses, dont le chlorure de benzylphényldiméthylammonium, dans les conditions suivantes :

- trempage des fibres cellulosiques dans des solutions 0,2 M des sels d'onium à $\text{pH} = 9$,
- séchage,
- traitement thermique à 100°C , 120°C et 140°C .

Le degré d'éthérification de la cellulose est mesuré par le degré de gonflement dans l'eau des composés obtenus, et par leur solubilité dans la liqueur de Schweitzer.

Les seuls résultats intéressants sont obtenus avec des composés alcoylés ayant un hétéroatome en β du groupement ammonium. Pour les sels quaternaires benzylés, la réaction dans ces conditions est difficile à réaliser, car elle nécessite la présence d'un milieu fortement alcalin.

C'est ce qu'avait montré l'action du chlorure de benzylphényldiméthylammonium sur l'alcool isoamylique (pris comme modèle pour la cellulose), et dont nous avons parlé plus haut.

Réactions de S-benzylation :

Les sels quaternaires benzylés contenant des anions sulfure, hydro-sulfite, thiosulfate, thiocyanate, bisulfite, sulfite et p-toluène sulfonate se décomposent par chauffage pour donner les dérivés benzylés de ces anions ayant une liaison C-S. En fait il n'est pas nécessaire d'isoler ces sels :

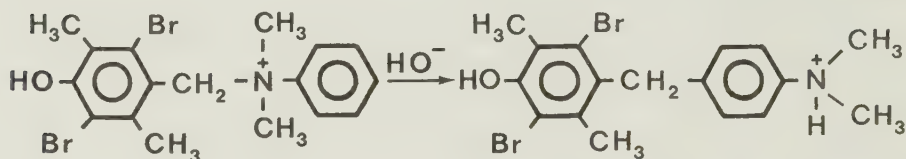
Par action du chlorure de benzylphényldiméthylammonium sur le bisulfite ou le sulfite de sodium, SNYDER et SPECK (67) obtiennent le benzylsulfonate de sodium, alors que ce même sel quaternaire mis en présence de thiosulfate de sodium conduit au benzylthiosulfate de benzylphényldiméthylammonium par l'intermédiaire de benzylthiosulfate de sodium.

L'action du thiocyanate de potassium sur le chlorure de benzylphényldiméthylammonium permet de préparer du benzylthiocyanate, et celle du sulfure acide de sodium conduit à un mélange de sulfure de benzyle et de benzylmercaptan, ce dernier composé étant le corps unique obtenu dans les mêmes conditions lorsque l'agent benzylant est le chlorure de benzylpyridinium.

Réactions de transposition :

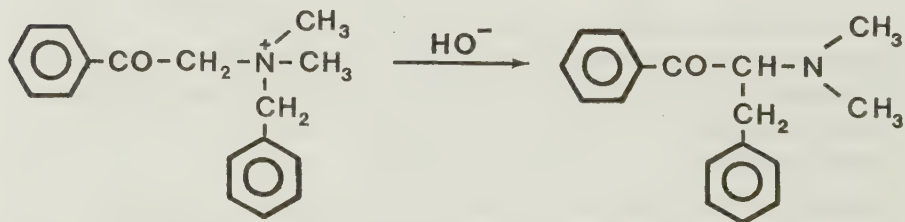
La présence de substituants sur le noyau aromatique des sels quaternaires benzylés rend ces derniers moins stables que le dérivé non substitué dans les mêmes conditions.

VON AUWERS et ses collaborateurs (4, 5) observent la transposition du bromure de diméthyl-3,6 dibromo-2,5 hydroxy-4 benzylphényldiméthylammonium en bromure de diméthyl-3,6 dibromo-2,5 hydroxy-4 diméthylamino-4' diphénylméthane, spontanément, en solution alcaline, selon :



D'autres types de transpositions données par les sels quaternaires benzylés ont été mis en évidence par STEVENS et par SOMMELET.

STEVENS et ses collaborateurs (21, 73-76, 79) ont étudié l'action des bases alcalines sur des solutions de bromure de phénacylbenzyl-diméthylammonium et obtiennent la benzyldiméthylaminoacétophénone, selon :



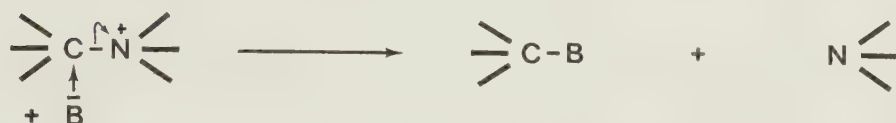
dont la vitesse est accrue par la présence de substituants halogénés, nitrés, méthylés ou méthoxylés sur le noyau du groupement benzyle ou sur la chaîne latérale (10) (bromure de phénacylphénéthyl-1 diméthylammonium).

En 1937, SOMMELET (72) met en évidence la formation de diméthylaminométhyl-2 diphénylméthane comme produit secondaire de la décomposition thermique de l'hydroxyde de benzhydryltriméthylammonium, et parvient à orienter cette réaction dans le sens de la formation du diméthylaminométhyl-2 diphénylméthane exclusivement, par une décomposition lente et sous vide de l'hydroxyde précédent, selon :



Ces types de transpositions de STEVENS et de SOMMELET ont été expliquées en détails par KANTOR et HAUSER (39) en considérant que l'attaque d'un sel quaternaire par une base B⁻ au voisinage de l'azote peut se faire de trois manières :

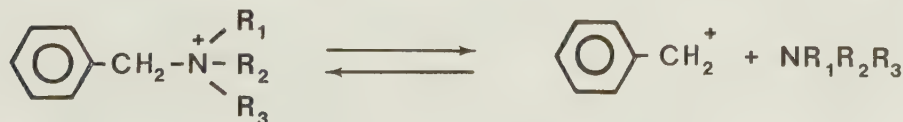
1 - attaque sur un carbone en α , selon :



C'est le cas des réactions de C-benzylation, O-benzylation, N-benzylation et S-benzylation que nous venons d'examiner. Ce sont des réactions de déplacement qui sont très probablement du type S_N2 (8, 34, 36, 57) :

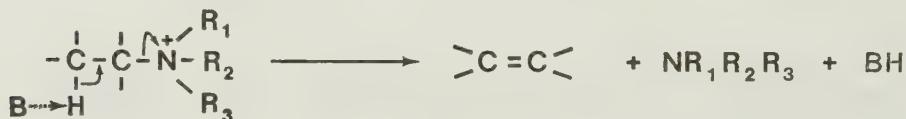


mais qui peuvent également se faire par l'intermédiaire d'un carbo-cation (8, 34, 36, 45, 56, 57), selon :

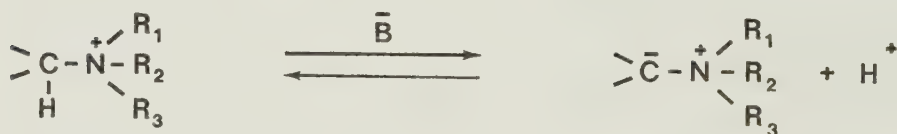


En fait, on peut penser que les deux mécanismes sont simultanés, et la prédominance de l'un ou de l'autre mécanisme n'a jamais été montrée de façon nette jusqu'ici.

2 - attaque sur un hydrogène en β , et β élimination, selon :

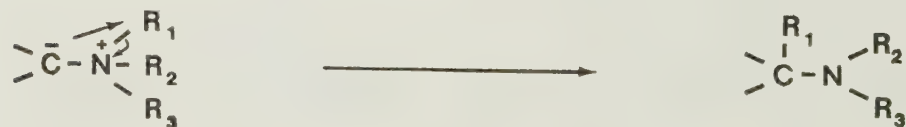


3 - attaque sur un hydrogène en α , et formation d'un carbanion ou ylure (86), selon :

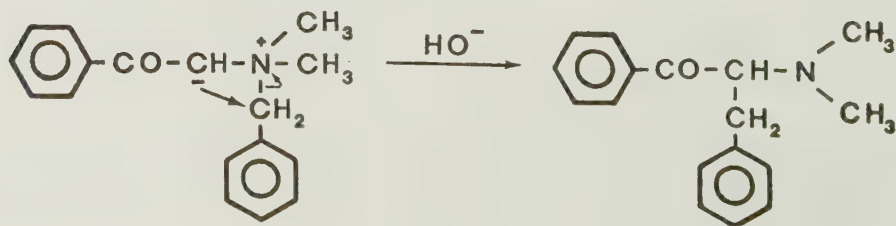


Ce genre de carbanion peut donner lieu à 4 types de réactions :

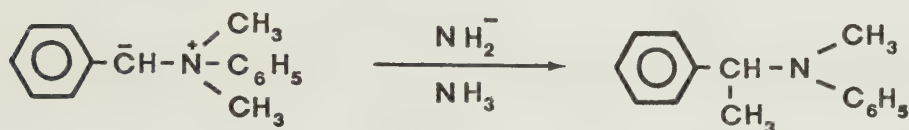
a) une transposition de STEVENS, selon :



Ainsi, le bromure de phénacylbenzylidiméthylammonium se transpose selon :



alors que le chlorure de benzylphényldiméthylammonium (38) se transpose selon :



Cette réaction se produisant d'ailleurs avec un rendement extrêmement faible, le produit principal de la réaction étant le produit de transposition de SOMMELET.

b) une transposition de SOMMELET, selon



Ainsi les sels de benzhydryltriméthylammonium se transposent selon :



c) une alcoylation par le sel quaternaire, suivie de β élimination ou de transposition, selon :

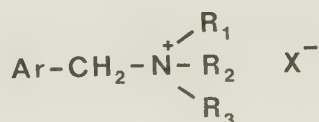


d) une β élimination du groupe benzyle, selon :



En résumé, dans le cas des sels quaternaires benzylés on peut avoir soit une attaque du carbone en α de l'azote, soit d'un atome d'hydrogène en α ; la prépondérance de l'une ou l'autre des réactions dépend de la force de la base B, et également de l'acidité des atomes d'hydrogène en α .

Ainsi les sels quaternaires benzylés du type

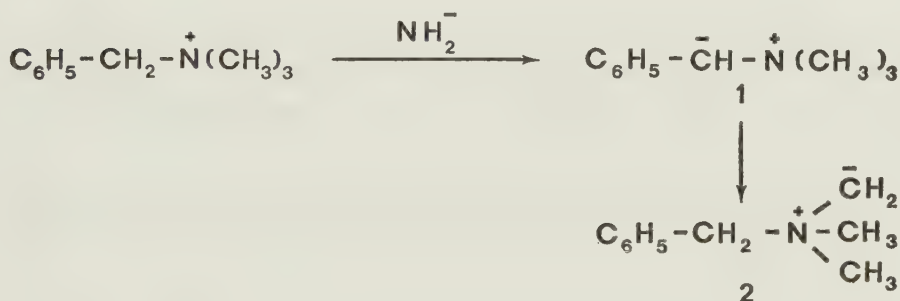


ne donnent en solution alcaline que des réactions de déplacement, les dérivés du benzhydrol et les dérivés phénéthylés ayant un atome d'hydrogène en α plus sensible à une base comme OH^- conduisent à des produits de transposition du type SOMMELET ou STEVENS. Cependant, en augmentant la force de cette base, on peut arriver exclusivement aux produits de transposition avec les sels quaternaires benzylés.

Ainsi, par action d'amidure de sodium sur les iodures de benzylméthylpyrrolidinium, benzylméthylmorpholinium et benzylphényldiméthylammonium, FERY et VAN HOVE (24-26) obtiennent principalement les produits de transposition de SOMMELET à côté de faibles quantités de produits de transposition de STEVENS.

BUMGARDNER (9) obtient des résultats analogues avec le chlorure de benzyldiméthylcyclopropylméthylammonium, et JONES, BEARD et HAUSER (38) montrent que si le chlorure de benzyltriméthylammonium conduit exclusivement au produit de transposition de SOMMELET, le chlorure de benzylphényldiméthylammonium donne lieu à de faibles quantités de produit de transposition de STEVENS.

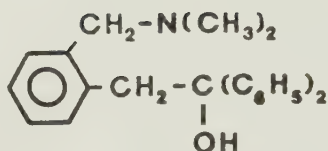
Le mécanisme de la transposition de SOMMELET est confirmé par PUTERBAUGH et HAUSER (54) qui mettent en évidence l'existence non pas d'un, mais de deux carbanions, selon :



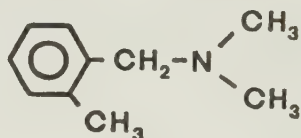
Le traitement de l'iodure de benzyltriméthylammonium par l'amidure de sodium en présence de benzophénone dans l'ammoniac liquide à -80°C conduit à un composé d'addition de l'ylure 1 et de la benzophénone, selon :



qui se transpose en



Cette même réaction réalisée à -33°C donne lieu uniquement au produit normal de transposition de SOMMELET :



Les sels quaternaires benzylés substitués en 2 ou en 4 sur le noyau aromatique se transposant de même, cette propriété a été utilisée par KLEIN, VAUX et HAUSER (41) pour préparer aisément des benzylamines substituées sur le noyau.

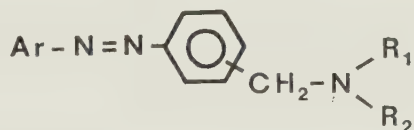
Enfin, on a montré que ces réactions de transposition peuvent avoir lieu dans le diméthylsulfoxyde par attaque du sel quaternaire benzylé par l'ion $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$ (40).

SYNTHÈSE DES SELS D'ARYLAZOBENZYLAMMONIUM

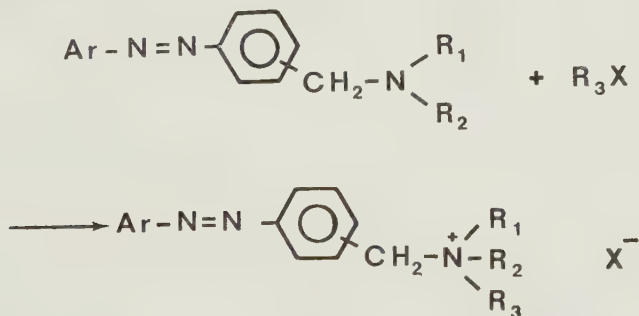
L'introduction de groupements ammonium quaternaires sur une molécule de colorant azoïque suppose la présence sur celle-ci, soit d'un atome d'halogène, soit d'un atome d'azote susceptible d'être quaterné ; enfin on peut envisager comme matière première de départ une molécule possédant déjà le groupement ammonium quaternaire.

La synthèse des colorants arylazobenzylammonium peut être conduite de trois manières différentes :

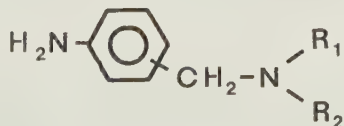
1 - Une première méthode consiste à traiter des colorants du type



par des agents alcoylants R_3X , selon :



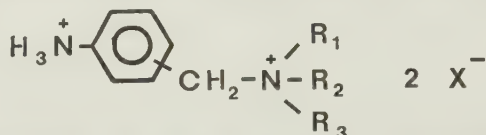
Cette méthode a l'inconvénient d'exiger la préparation de diamines du type



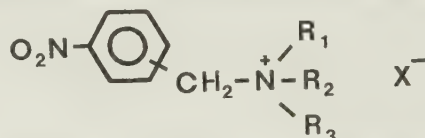
imposant « a priori » deux des substituants de l'azote quaternaire.

D'autre part, elle n'est pas utilisable dans le cas où $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ est un hétérocycle aromatique.

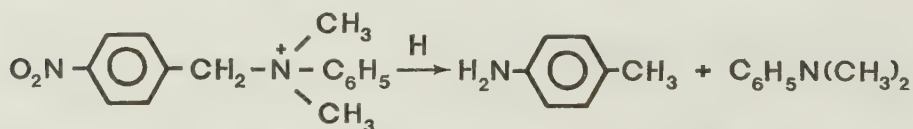
2 - On peut également partir de composés (55) du type



obtenus par réduction des dérivés nitrés correspondants (46, 55, 83)

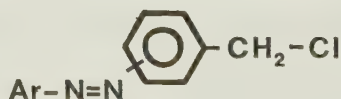


Mais s'il est possible de préparer ainsi certains d'entre eux ($\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ = pyridine, quinoléine), il n'est pas possible d'isoler le dichlorure d'amino-4 benzyldiméthylammonium ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$), le passage du dérivé nitré à l'amine correspondante donnant lieu à une réduction de EMDE (55), selon :



D'autre part, la réaction de copulation des sels de diazonium dérivés des dichlorures d'aminobenzylammonium quaternaires (lorsque ces derniers sont isolables) se faisant en milieu aqueux, les colorants obtenus sont assez difficiles à extraire du milieu réactionnel, et leur pureté laisse souvent à désirer.

3 - Il a paru préférable de faire la quaternation de colorants azoïques chlorométhylés du type

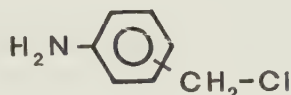


par une amine tertiaire.

Cette méthode offre l'avantage de conduire à toutes les combinaisons $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ d'une part, à partir d'un même colorant chlorométhylé, et d'autre part de donner naissance à des produits purs.

Si la synthèse directe des chlorures d'ortho et de méta arylazobenzyle est décrite depuis peu (48), celle des isomères para est beaucoup plus récente (13).

Le point de départ de ces composés est une amine (ou ses sels) du type

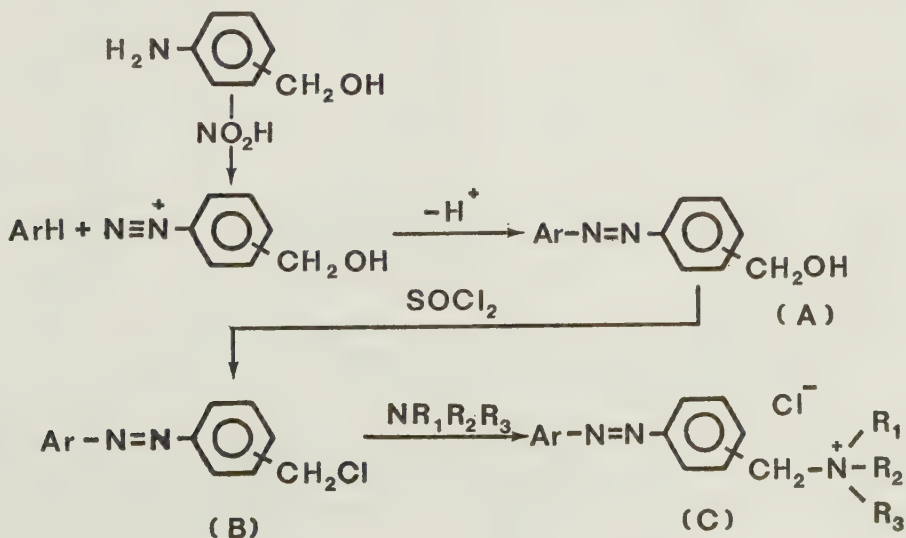


Si on connaît la m-chlorométhylaniline qui est assez stable, et ses sels, ainsi que les sels de l'isomère ortho, il n'a pas été possible jusqu'ici d'isoler l'isomère para ou ses sels. Cependant, on peut préparer des solutions chlorhydriques de p-chlorométhylaniline par hydrolyse de la p-chlorométhylacétanilide (13), les diazoter « in situ » et obtenir directement par copulation les colorants p-chlorométhylés.

On peut également faire la synthèse indirecte de ces colorants chlorométhylés en estérifiant les colorants hydroxyméthylés correspondants par le chlorure de thionyle ou l'acide chlorhydrique.

Cette synthèse indirecte n'est décrite que depuis peu pour les colorants m-chlorométhylés (13) et p-chlorométhylés (1).

Pour notre part, nous avons utilisé une méthode de synthèse en quatre étapes, à partir de l'alcool méta ou para aminobenzyle, des colorants méta ou para arylazobenzylammonium, et dont voici le schéma :



avec $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ = pyridine, quinoléine, triéthylamine, N,N diméthyl-aniline.

A - Colorants hydroxyméthylés

Ils nécessitent au départ les alcools m- et p-aminobenzyls dont la synthèse a été faite par réduction catalytique (29, 60) des alcools nitrobenzyls correspondants.

L'alcool p-nitrobenzyl a été obtenu par oxydation du p-nitrotoluène à l'aide de peroxyde de plomb (18), alors que l'alcool m-nitrobenzyl a été préparé par réduction de l'aldéhyde m-nitrobenzoïque par le formol, selon la méthode de DAVIDSON et BOGERT (16), améliorée par T'UNG YIN YU et CHIN YUNG YEH (80) puis par HAZLET et STAUFFER (31).

L'alcool p-aminobenzyl se polymérise en milieu acide (53), il est préférable de le diazoter par la méthode dite de diazotation inverse, alors que son isomère méta, beaucoup plus stable, est diazoté par la méthode normale.

Le tableau I résume les colorants isolés de cette manière par différents auteurs :

Sel de diazonium	Copulant	Référence
$\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{OH}$	phénol	60
»	naphtol-1	60
»	indandione-1,3	51
»	acide salicylique	51
»	acide hydroxy-2 naphtoïque-3	51
$\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH}) -$	acide amino-1 hydroxy-8 naphtalène disulfonique-3,6 (acide H)	13
»	acide méthyl-3 pyrazolone-5 phényl-1 sulfonique-4'	13

Tableau I

En opérant d'une manière analogue, nous avons préparé huit colorants hydroxyméthylés avec de bons rendements (53 % - 97 %). Nous avons également préparé le hydroxyméthyl-3 azobenzène par la méthode de KURSANOV et SOLODKOV (44) qui consiste à condenser l'alcool m-aminobenzylque avec du nitrosobenzène en milieu acétique, ainsi que le hydroxyméthyl-3' méthoxy-2 méthyl-5 azobenzène, en étherifiant le hydroxyméthyl-3' hydroxy-2 méthyl-5 azobenzène par le sulfate de méthyle en milieu sodique.

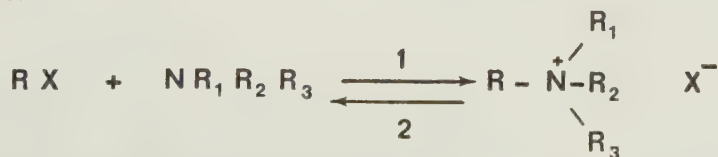
B - Colorants Chlorométhylés

Le chlorure de thionyle réagit sur les colorants hydroxyméthylés en suspension dans des solvants organiques (hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, chloroforme) ; les colorants chlorométhylés formés, solubles dans le milieu réactionnel, sont isolés avec de bons rendements (68 % - 93 %) après évaporation des solvants.

C - Sels d'arylazobenzylammonium

L'action d'une amine tertiaire (pyridine, triéthylamine, quinoléine, N,N diméthylaniline) sur les colorants chlorométhylés B dissous dans un solvant (celui-ci pouvant être un excès d'amine tertiaire) conduit avec un rendement qui est en général très bon aux sels quaternaires désirés, ceux-ci cristallisant dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation.

Il est connu depuis longtemps (59) que la réaction de formation des sels d'ammonium quaternaires est en fait un équilibre entre l'amine tertiaire et l'agent alcoylant d'une part et le sel quaternaire d'autre part, selon :

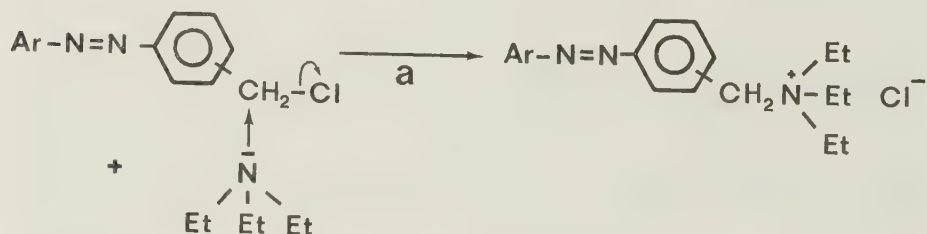


équilibre dont le sens de déplacement dépend de la température, de la polarité du solvant, de la pression, de l'encombrement stérique

des réactifs en présence, de la mobilité et la nature de l'ion halogénure (quand l'agent alcoylant est un halogénure) et enfin de la basicité de l'amine tertiaire.

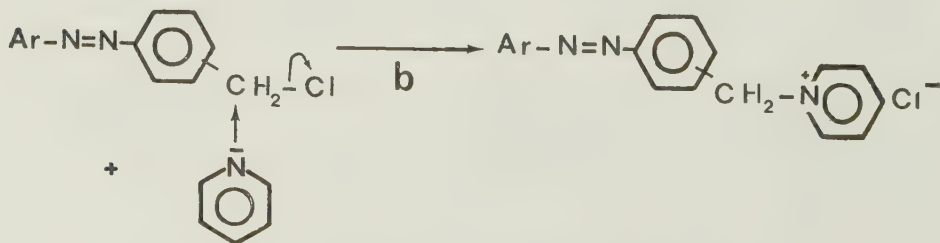
La quaternation des colorants chlorométhylés B par la pyridine, la triéthylamine, la quinoléine et la N,N diméthylaniline se fait selon ces lois.

La triéthylamine ($pK_a = 10,87$ à $25^\circ C$) (3) quaternise très bien ces colorants, le doublet libre de l'azote attaquant le carbone porteur de l'atome de chlore, selon :



au sein de solvants peu polaires (benzène, chloroforme).

La pyridine ($pK_a = 5,83$ à $20^\circ C$) (3), a le même effet bien que sa basicité soit moindre. Les sels de pyridinium ont été préparés au sein de la pyridine qui est à froid un bon solvant des colorants chlorométhylés B.



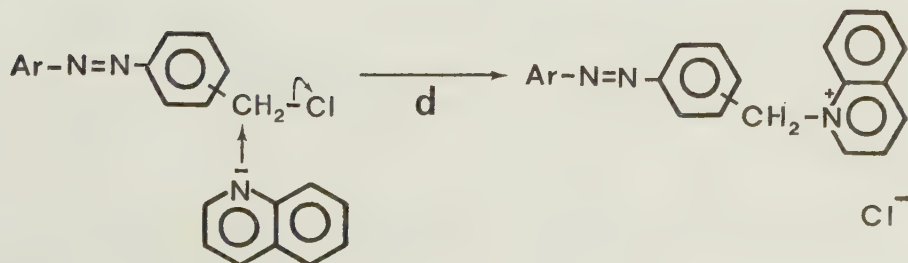
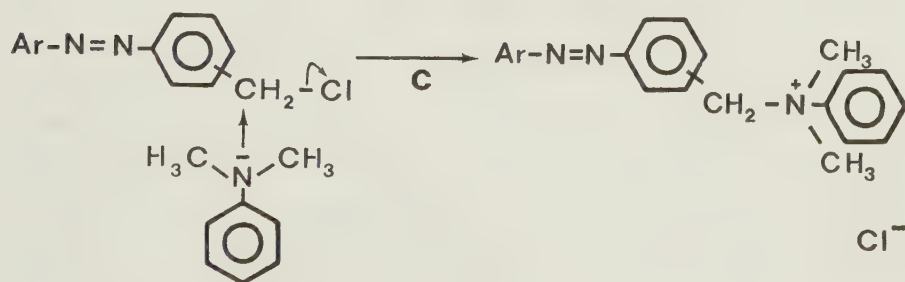
Ces deux réactions de quaternation conduisent à de très bons rendements et ne présentent aucune difficulté particulière, ce qui tendrait à montrer que la quaternation des colorants chlorométhylés B par des amines tertiaires dont la basicité est de cet ordre est totalement déplacée dans le sens 1 quel que soit le solvant.

La quinoléine ($pK_a = 4,94$ à 20°C) (3), et la N,N diméthylaniline ($pK_a = 5,06$ à 25°C) (3) de basicité voisine de celle de la pyridine devraient logiquement quaterniser les colorants chlorométhylés B dans des conditions analogues à celles de la pyridique.

Mais, même quand ces colorants sont solubles dans ces bases, les sels quaternaires correspondants se font très mal, ce qui peut s'expliquer par l'encombrement de ces amines au voisinage de l'azote, rendant moins aisée l'attaque de l'atome de carbone porteur de chlore.

Cependant, cette attaque est considérablement facilitée si on opère dans le diméthylformamide, excellent solvant des colorants chlorométhylés B, et dont la forte constante diélectrique déplace l'équilibre dans le sens 1.

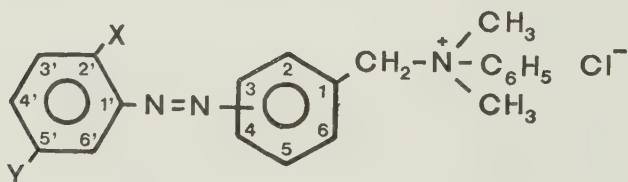
Une élévation de température tendant à faire rétrograder ce dernier, les synthèses sont assez longues, mais permettent d'obtenir les sels de phényldiméthylammonium et de quinoléinium qui cristallisent à mesure de leur formation, avec de très bons rendements.



Nous avons tenté d'effectuer la réaction c suivant une méthode analogue à celle qu'indique RAISON (55) pour la quaternation du

chlorure de nitro-4 benzyle par la N,N diméthylaniline, c'est-à-dire en milieu hydroalcoolique.

Bien qu'un tel milieu soit fortement polaire, on est vite limité par la solubilité des colorants chlorométhylés. Nous avons cependant obtenu des résultats intéressants par cette méthode dans la synthèse de cinq sels quaternaires dérivés de l'azobenzène de formule générale :



et qui sont résumés dans le tableau II :

Colorant	Pont azoïque	X	Y	Solvant de réaction
25	1' - 3	H	H	éthanol-eau
23	»	OH	CH ₃	»
24	»	OCH ₃	CH ₃	»
19	1' - 4	OH	Cl	méthyléthyl cétone/eau
18	»	OH	CH ₃	»

Tableau II

ETUDE DES SELS D'ARYLAZOBENZYLAMMONIUM

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que la quaternation des chlorures d'arylazobenzyle, par diverses amines tertiaires est plus ou moins aisée selon l'amine tertiaire utilisée.

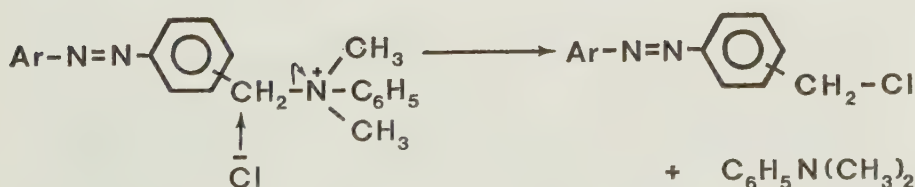
En particulier, la difficulté rencontrée lors de la synthèse des sels d'arylazobenzylphényldiméthylammonium (chapitre 2, réaction c), a retenu notre attention.

L'instabilité de ces sels, leur réactivité vis-à-vis de certaines bases hétérocycliques (pyridine, quinoléine, quinaldine et pipéridine) ou de composés hydroxylés comme l'éthanol et l'eau, dans des conditions très modérées de température, les distinguent de leurs homologues, et en font de bons agents benzylants.

Ces propriétés nous ont encouragé à étudier leur réactivité vis-à-vis de la cellulose et à essayer de réaliser la synthèse d'éthers cellulosiques benzylés, cette dernière étude faisant l'objet d'un chapitre particulier.

Stabilité des sels quaternaires

Les chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium sont particulièrement instables, et se scindent selon la réaction inverse de leur formation :



Cette scission qui commence à se produire lentement vers 80°C, devient très rapide vers 150°C.

Elle s'effectue en l'absence de solvant, mais également en présence d'hydrocarbures aromatiques où l'on observe la dissolution progressive des dispersions initiales des sels quaternaires.

Dans les mêmes conditions, les homologues de pyridinium, triéthylammonium et quinoléinium restent inaltérés.

La fragilité relative de cette liaison C-N dans les sels quaternaires benzylés de la diméthylaniline ne semble pas due au caractère peu basique de l'azote de la diméthylaniline, car les homologues de la quinoléine sont particulièrement stables bien que le pKa de la quinoléine soit inférieur à celui de la diméthylaniline (3).

Elle est plutôt due à l'encombrement stérique particulièrement accentué au voisinage de l'azote quaternaire et à la rigidité de la molécule venant de la présence du noyau benzénique plan de la diméthylaniline (modèles moléculaires S.A.S.M.). Au contraire, dans les sels de quinoléinium, l'azote fait partie intégrante de l'hétérocycle et le sel quaternaire est fortement stabilisé par résonance entre des formes mésomères identiques.

Cette instabilité des sels quaternaires benzylés dérivés de la diméthylaniline a été remarquée depuis longtemps (50), mais elle ne suffit pas à expliquer la grande réactivité de ces composés vis-à-vis de nombreux réactifs nucléophiles.

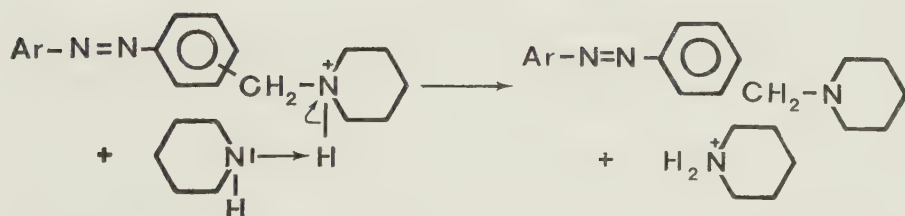
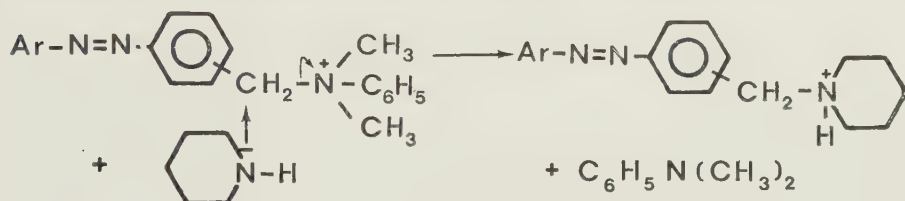
Action des bases hétérocycliques

L'action des bases hétérocycliques comme la pipéridine, la pyridine, la quinoléine et la quinaldine, sur les sels d'arylazobenzylphényldiméthylammonium conduit à des réactions d'échange d'amine.

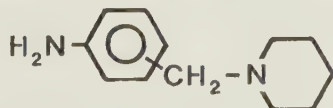
a) pipéridine :

L'action de la pipéridine et des amines secondaires sur les sels quaternaires benzylés est connue depuis longtemps. En 1949, SNYDER et BREWSTER (63) ont obtenu la (méthoxy-2' naphthyl-1')-méthyl-1 pipéridine par action de l'iodure de (méthoxy-2' naphthyl-1')-méthyl-triméthylammonium sur la pipéridine, et plus tard, KURSANOV et VITT (45) ont préparé la (phénéthyl-1')-1 pipéridine par action de l'iodure de phénéthyl-1 triméthylammonium sur cette même base.

Dans le cas des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium, nous avons constaté que cette réaction est très rapide et qu'elle a lieu à des températures assez peu élevées, conduisant avec de très bons rendements aux arylazobenzyl-1 pipéridines correspondantes. Le carbone benzylique en α de l'atome d'azote quaternaire est attaqué par le doublet libre de l'azote de la pipéridine, selon :



Ces arylazobenzyl-1 pipéridines peuvent d'ailleurs être directement préparées par diazotation de diamines du type (46)



et copulation des sels de diazonium avec des copulants Ar-H.

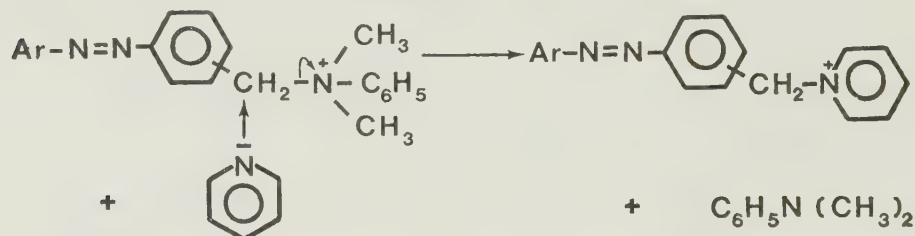
Dans les mêmes conditions, les chlorures d'arylazobenzylpyridinium, triéthylammonium et quinoléinium sont insensibles à la pipéridine.

Une autre propriété remarquable des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium est la facilité avec laquelle ils donnent des réactions d'échange avec les bases tertiaires hétérocycliques.

b) pyridine :

L'action de la pyridine sur ces composés conduit avec d'excellents

rendements aux sels d'arylazobenzylpyridinium correspondants, le doublet libre de l'atome d'azote de la pyridine attaquant l'atome de carbone en α de l'azote quaternaire, selon :



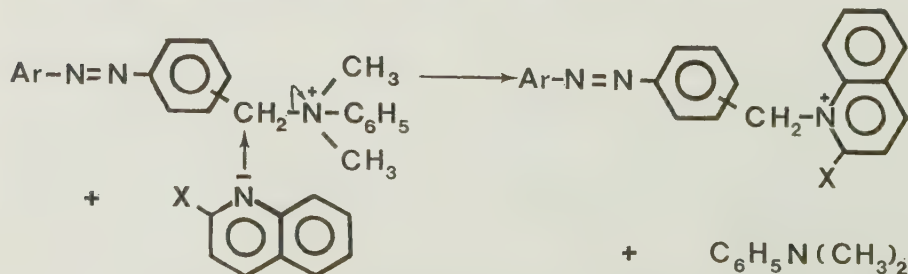
Les sels d'arylazobenzylpyridinium ainsi obtenus ont été comparés et identifiés à ceux que nous avons préparé par synthèse directe, par action de la pyridine sur les colorants chlorométhylés correspondants.

c) quinoléine et quinaldine :

La quinoléine et même la quinaldine ont le même comportement que la pyridine vis-à-vis des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium.

Les réactions sont plus rapides que celles de quaternation des colorants chlorométhylés correspondants par la quinoléine. D'autre part, il n'a pas été possible de préparer autrement les sels d'arylazobenzylquinaldinium, la quaternation des colorants chlorométhylés par la quinaldine n'ayant pas abouti, ce qui est en accord avec les résultats de VON WALTHER et WEINHAGEN (82) qui avaient constaté que la quinaldine ne quaterne pas le chlorure de nitro-4 benzyle.

Les réactions peuvent se traduire par l'équation suivante :



avec $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3$.

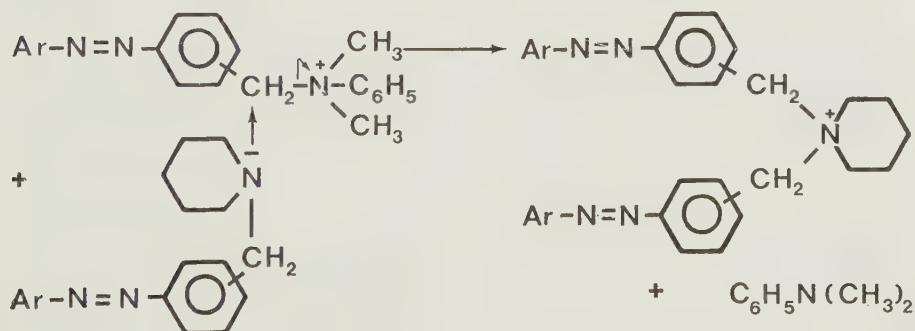
Ces réactions ont lieu à des températures relativement basses (90°C) et ne se produisent pas avec les sels de pyridinium, quino-
léinium, triéthylammonium.

Elles illustrent la labilité particulièrement élevée de la liaison C-N entre le carbone benzylique et l'azote quaternaire dans les sels ben-
zylés de la diméthylaniline.

Elles montrent que cette labilité n'est pas due à la faible basicité de l'amine tertiaire quaternante des colorants chlorométhylés car il devrait se produire un déplacement d'amine des sels de quinoléinium par la pyridine plus basique que la quinoleine, ce qui n'a pas été observé.

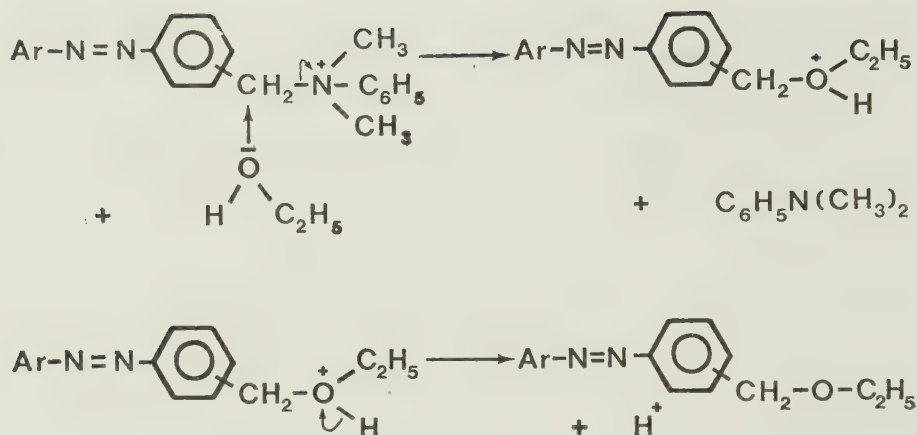
d) arylazobenzyl-1 pipéridine :

Enfin, nous avons fait réagir les sels quaternaires d'arylazobenzyl-
phényldiméthylammonium sur les arylazobenzyl-1 pipéridines, et
obtenu des chlorures de di-arylazobenzyl-1,1 pipéridinium, selon :



Action de l'éthanol

Les chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium réagissent sur
l'éthanol en l'absence de base pour donner naissance aux éthers ary-
lazobenzyléthyliques correspondants, selon :



Cette réaction d'éthérisation a lieu à une température modérée (105°) sous pression, mais elle se produit également à la pression atmosphérique à reflux.

Dans tous les cas, elle est plus lente que les réactions de benzilylation des bases hétérocycliques.

Elle donne des rendements assez élevés (53 % - 70 %).

Dans les mêmes conditions, les sels quaternaires homologues de pyridinium, triéthylammonium et quinoléinium sont sans action sur l'éthanol.

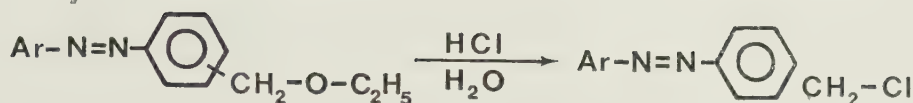
Il est intéressant de préciser que ces réactions d'éthérisation ont été réalisées en l'absence de toute base qui pourrait provoquer des réactions secondaires en raison de la présence des groupements phénoliques dans le radical aryle des sels quaternaires.

Les composés obtenus sont solubles dans les hydrocarbures aliphatiques, et fondent plus bas que leurs homologues hydroxyméthylés ou chlorométhylés.

La fonction éther a été mise en évidence par deux méthodes :

1 - par voie chimique :

Le traitement de ces colorants éthoxyméthylés par des solutions concentrées d'acide chlorhydrique conduit aux colorants chlorométhylés correspondants, selon :



2 - par spectrophotométrie dans l'infra-rouge :

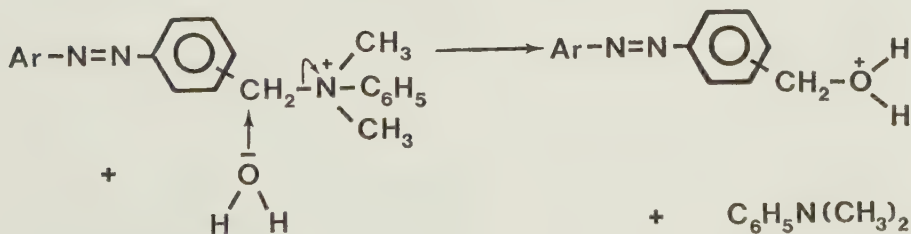
Ces composés sont caractérisés par la présence d'une bande très intense située à 1090 cm^{-1} (9,15 microns).

Nous avons déterminé les spectres dans l'infra-rouge des composés hydroxyméthylés, chlorométhylés, éthoxyméthylés et arylazobenzyl-phényldiméthylammonium homologues.

La comparaison de ces spectres a montré que pour un même reste aryle, seul le composé éthoxyméthylé possède ce pic ; d'autre part pour différents restes aryles, ce pic existe pour tous les composés éthoxyméthylés : il est très intense et situé toujours au même endroit, qui est bien dans le domaine des bandes caractéristiques des éthers aliphatiques (62). (Figures 1 à 8, pages 45 à 52.)

Action de l'eau

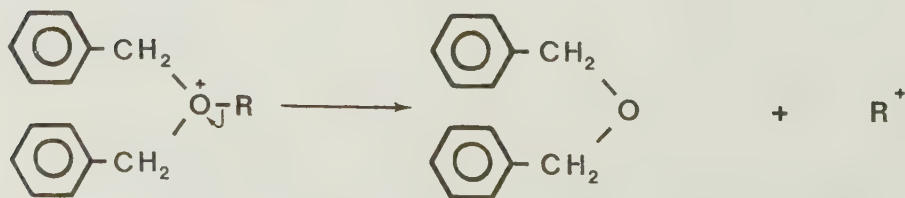
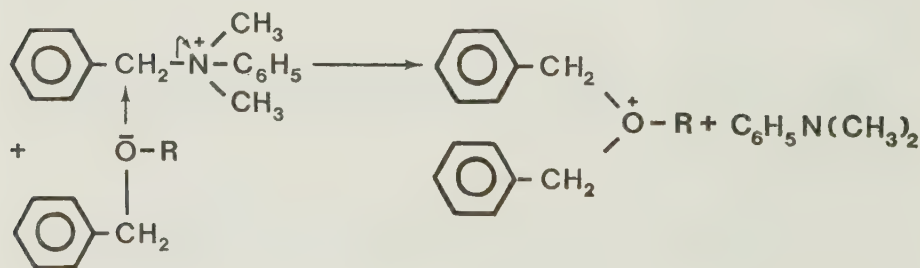
L'eau de même que l'éthanol réagit sur les sels quaternaires benzylés dérivés de la diméthylaniline pour conduire aux alcools primaires correspondants, selon :



Les colorants hydroxyméthylés obtenus ont été comparés et identifiés aux colorants obtenus par synthèse directe. Comme précédemment, cette réaction est plus lente que celle des bases hétérocycliques sur les sels quaternaires, et ne se produit pas pour les sels de pyridinium, triéthylammonium, et quinoléinium homologues.

Les deux dernières réactions que nous venons de décrire ont été également réalisées avec des composés plus simples comme le chlorure de benzylphényldiméthylammonium et les homologues nitrés sur le reste benzylique. On obtient les mêmes résultats.

Dans le cas de l'éthanolyse et de l'hydrolyse du chlorure de benzylphényldiméthylammonium, nous avons également isolé l'éther bisbenzylique, dont la formation peut très bien s'expliquer par une trans-éthérification de l'éther éthylbenzylique (pour l'éthanolyse) et par une éthérification de l'alcool benzylique (dans le cas de l'hydrolyse) déjà formés, par le sel quaternaire, selon :



avec R=H, C₂H₅ .

Action des ions HO^-

Cette étude a été menée parallèlement à celle de la réaction d'éthérisation de la cellulose par les sels quaternaires benzylés dérivés de la diméthylaniline.

Nous l'avons effectuée pour des composés simples, la réaction se compliquant très rapidement dès que la structure des sels quaternaires devient plus complexe.

Nous avons opéré dans des solutions de soude 2 N.

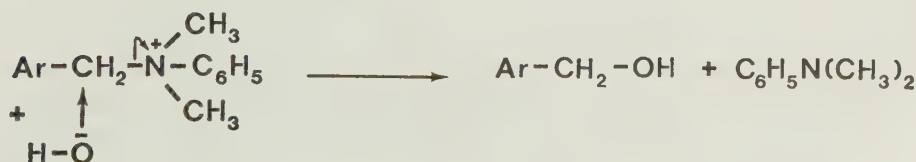
Dans ces conditions, les réactions sont beaucoup plus rapides que les réactions d'hydrolyse des sels quaternaires et l'on obtient en général les éthers symétriques bisbenzyliques. La réaction est quasi-instantanée dans le cas des sels quaternaires p-substitués et plus lente pour les homologues m-substitués.

Dans le cas de sels quaternaires monofonctionnels, c'est-à-dire de molécules ne possédant d'autre fonction réactive que le groupement ammonium quaternaire, nous avons obtenu les éthers benzylés symétriques dont le mécanisme de formation est décrit plus loin.

C'est le cas des chlorures de benzyldiméthylammonium, de nitro-3 benzyldiméthylammonium, de phénylazo-3 benzyldiméthylammonium et de (méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzyldiméthylammonium.

La structure de ces éthers a été mise en évidence par leur spectre R.M.N., et pour les composés déjà décrits dans la littérature, par comparaison avec les données physiques rapportées.

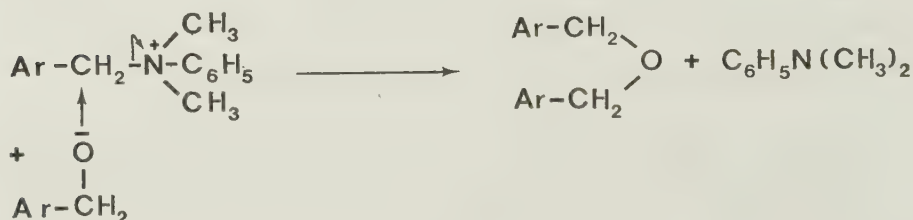
On peut penser que dans cette réaction, il se forme tout d'abord le composé hydroxyméthylé, selon :



qui en milieu alcalin s'ionise, selon :

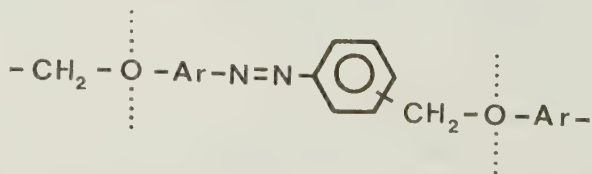


l'ion alcoolate ainsi obtenu réagit sur une autre molécule de sel quaternaire, selon :



Dans le cas des sels quaternaires contenant des groupements phénoliques, les phénomènes se compliquent par une réaction d'auto-alcoylation intermoléculaire, par action de l'ion phénate sur le sel quaternaire.

On obtient ainsi des composés insolubles dans les solvants, et auxquels nous avons attribué la formule :



Cette réaction est très rapide pour les dérivés p-arylazobenzylphényl-diméthylammonium, et plus lente pour les isomères méta substitués.

Il est essentiel de connaître le comportement de ces sels quaternaires en milieu alcalin, car dans l'éthérification de la cellulose, qui se fait dans ces conditions, une partie non négligeable du sel quaternaire est transformée selon cette réaction, le reste du sel quaternaire éthérifiant la cellulose. Il est donc nécessaire de connaître les sous-produits de l'éthérification afin de pouvoir les éliminer.

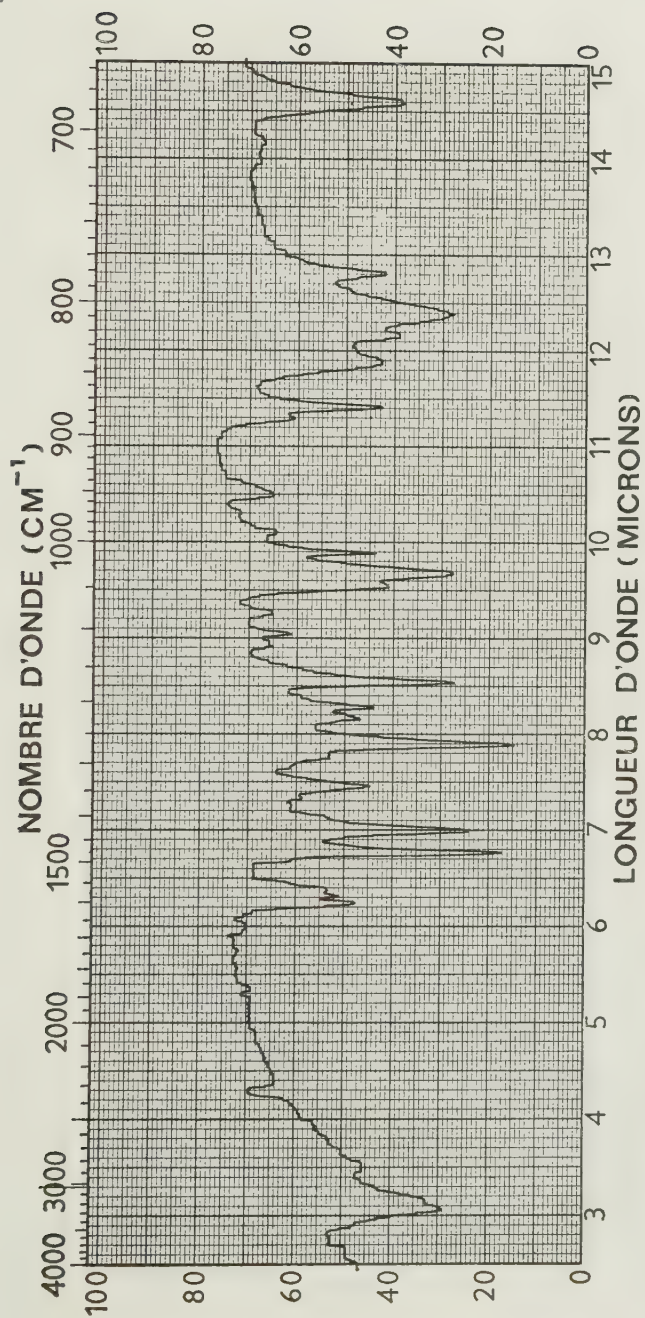


Figure 1 : hydroxyméthyl-4' hydroxy-2 chloro-5 azobenzène . Spectre déterminé dans l'infra-rouge (KBr).

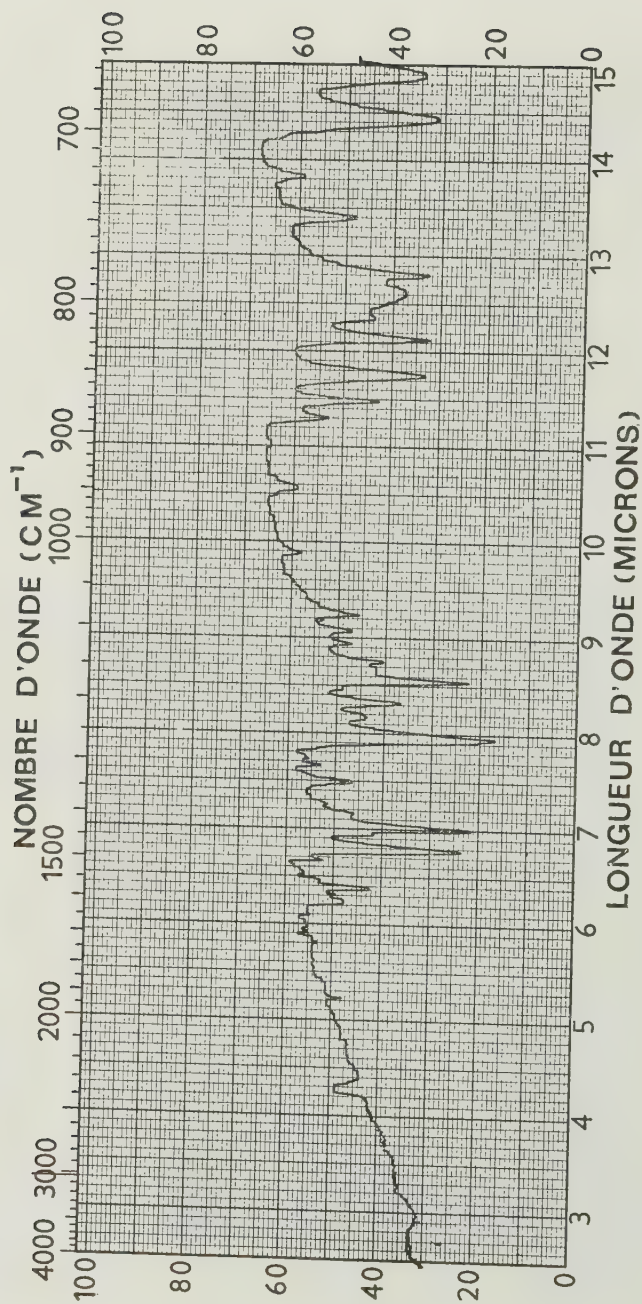


Figure 2 : chlorométhyl-4' hydroxy-2 azobenzène . Spectre déterminé dans l'infra-rouge (KBr).

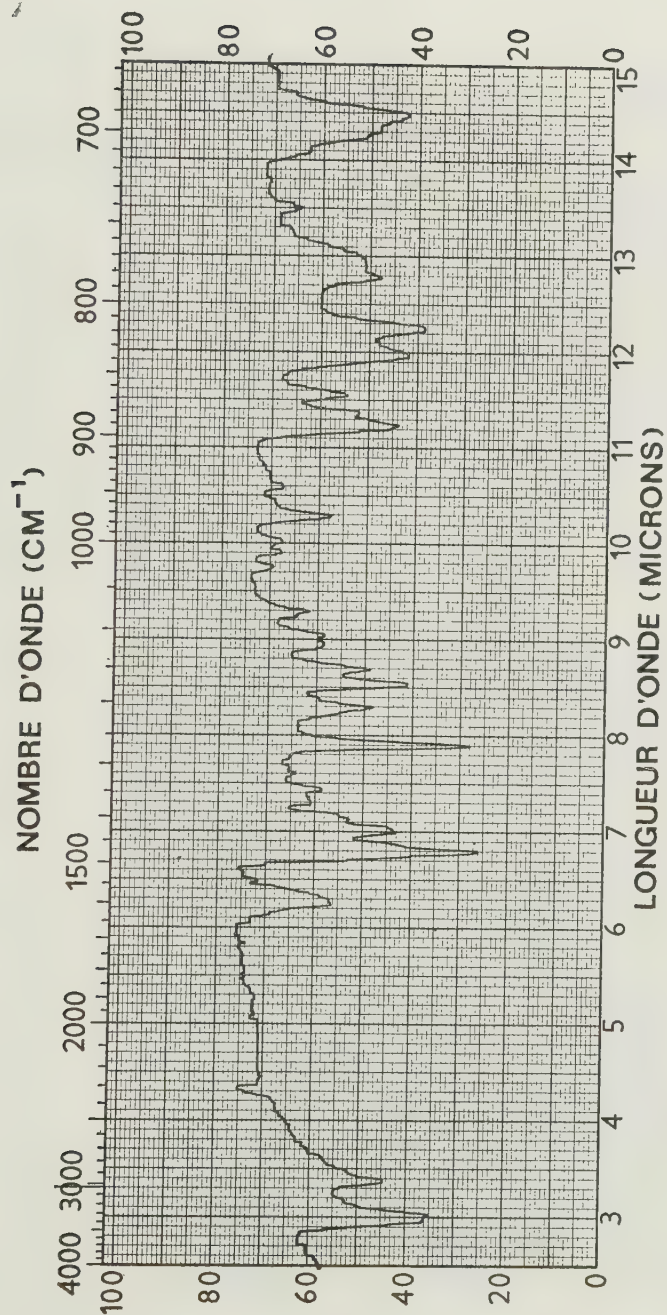


Figure 3 : chlorure de (hydroxy-2' chloro-5' phénylazo)-4 benzylphényldiméthylammonium . Spectre déterminé dans l'infra-rouge (KBr).

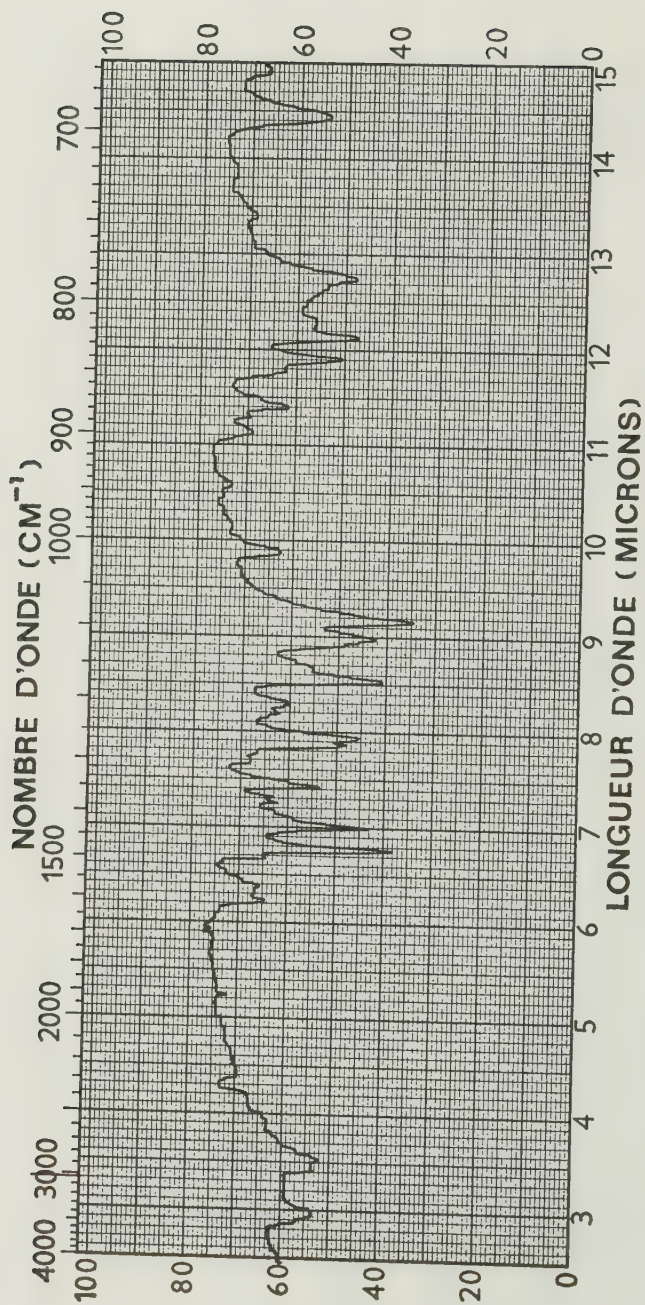
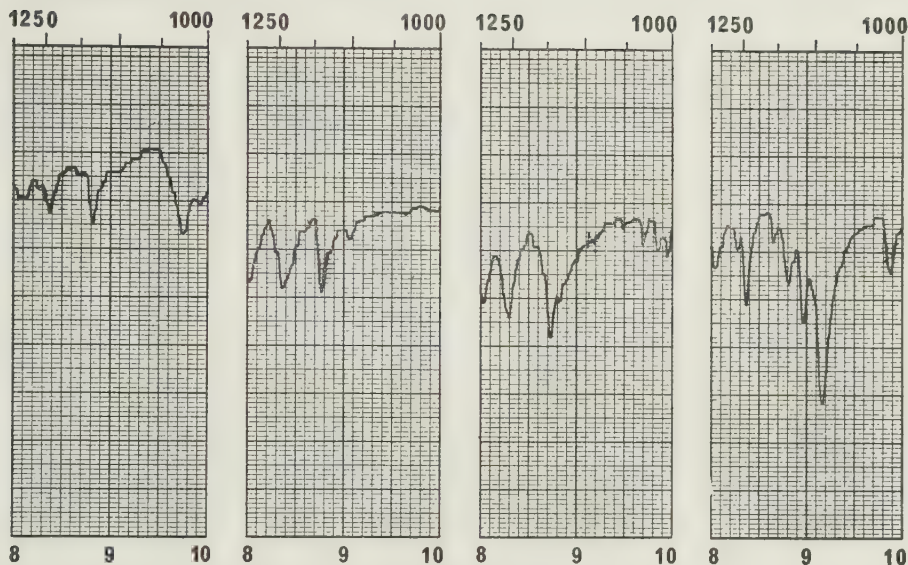


Figure 4 : éthoxyméthyl-4' hydroxy-2 chloro-5 azobenzène . Spectre déterminé dans l'infra-rouge (KBr).

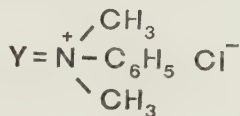
NOMBRE D'ONDE (cm^{-1})



LONGUEUR D'ONDE (MICRONS)

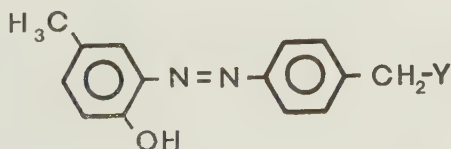
Y = OH

Y = Cl

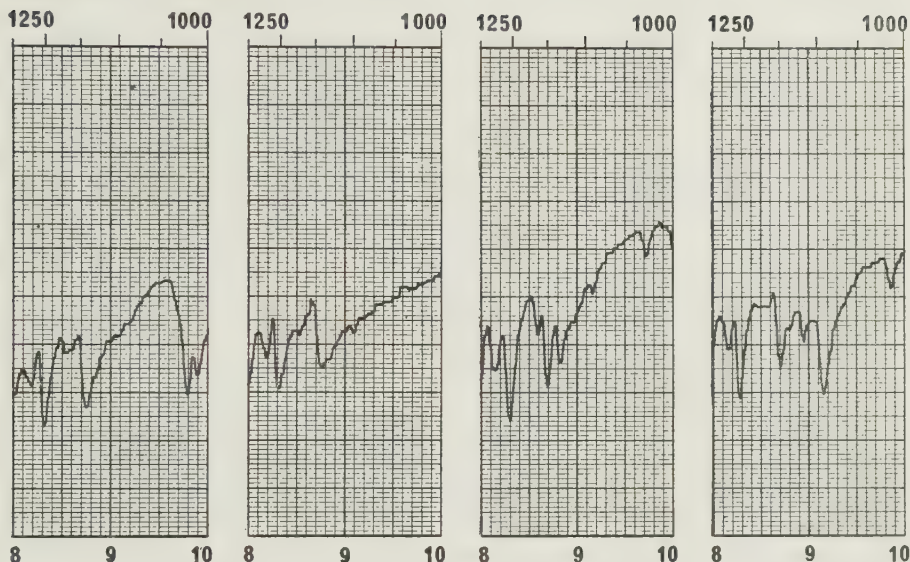


Y = O-C₂H₅

Figure 5 : Série homologue dérivée du p-crésol. Extrait entre 8 et 10 microns ($1000 - 1250 \text{ cm}^{-1}$) des spectres déterminés dans l'infrarouge (KBr).



NOMBRE D'ONDE (CM^{-1})



LONGUEUR D'ONDE (MICRONS)

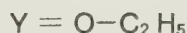
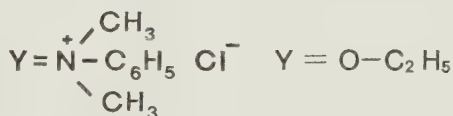
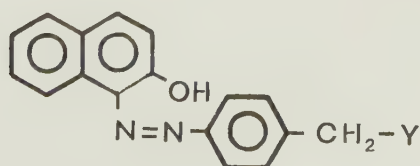
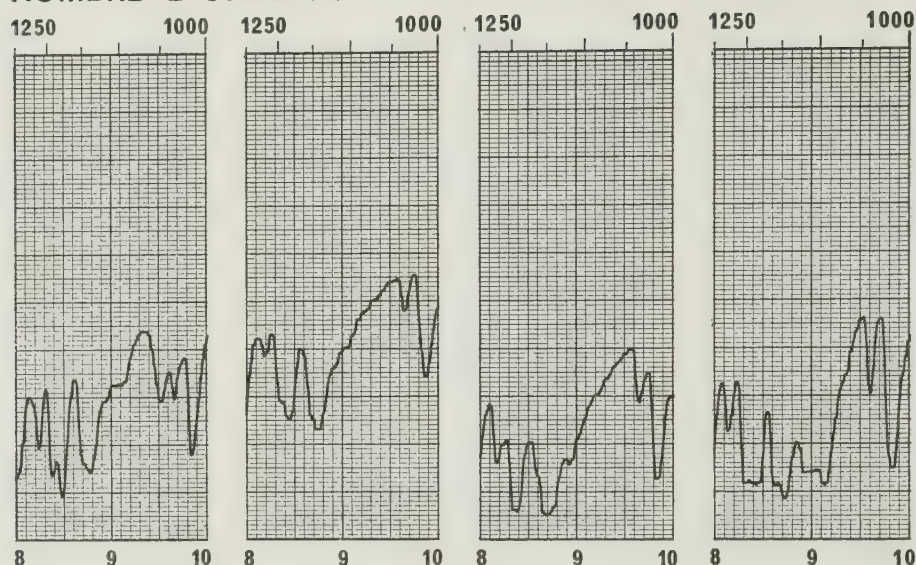


Figure 7 : Série homologue dérivée du naphtol-2 . Extrait entre 8 et 10 microns ($1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$) des spectres déterminés dans l'infrarouge (KBr).



NOMBRE D'ONDE (CM^{-1})



LONGUEUR D'ONDE (MICRONS)

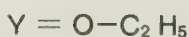
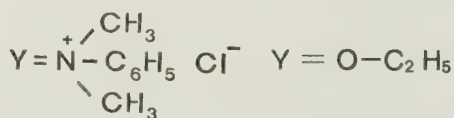
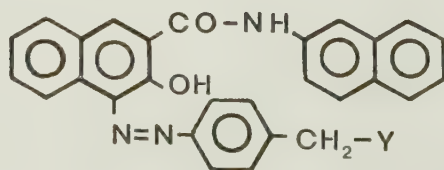


Figure 8 : Série homologue dérivée de l'hydroxy-2 N-naphtyl-2' carboxamido-3 naphthalène. Extrait entre 8 et 10 microns ($1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) des spectres déterminés dans l'infrarouge (KBr).



ACTION DES SELS QUATERNAIRES BENZYLES SUR LA CELLULOSE

Les essais de benzylation de la cellulose par des sels quaternaires benzylés dérivés de la diméthylaniline ont été mentionnés pour la première fois en 1926 par PEACOCK (52), qui a éthérifié la cellulose par les chlorures de nitro-3 et nitro-4 benzylphényldiméthylammonium en milieu alcalin (CO_3Na_2).

Partant de quantités importantes de ces sels quaternaires (1 g./g. de cellulose), il les fait réagir sur la cellulose et soumet le produit de réaction à un lavage, puis à une réduction suivie d'une diazotation et d'une copulation, et obtient ainsi des dérivés colorés de la cellulose.

Ceux-ci ont du reste une teinte assez pâle, ce qui tend à montrer que la réaction d'éthérification réalisée dans ces conditions a lieu avec un rendement assez bas vu les quantités des sels quaternaires mises en œuvre.

Ces travaux sont restés sans lendemain jusqu'en 1959 où RATH et EINSELE (56) dans une étude sur l'alcoylation de la cellulose par divers sels quaternaires concluent que le chlorure de benzylphényldiméthylammonium n'alcoyle pas la cellulose à $\text{pH} = 9$, mais qu'il n'est pas impossible d'envisager une réaction en milieu plus fortement alcalin.

Or l'étude que nous venons de faire nous a montré que les dérivés benzylés de la diméthylaniline sont réactifs vis-à-vis de nombreux agents nucléophiles, et de ce fait, on pouvait espérer une éthérification de la cellulose par les sels quaternaires benzylés.

Il nous a paru utile au préalable de reprendre les travaux de RATH et EINSELE (56) par l'étude du comportement du chlorure de benzylphényldiméthylammonium vis-à-vis de la cellulose avant de la poursuivre pour des sels d'arylazobenzylphényldiméthylammonium, afin de mettre en évidence la réactivité du groupement ammonium quaternaire.

Cette étude a fait ressortir les observations suivantes :

1 - Il est nécessaire d'opérer avec des quantités importantes de sel quaternaire dans le but d'obtenir, le cas échéant, des éthers celluloses dont le degré de benzylation soit suffisamment élevé pour être insolubles dans la liqueur de Schweitzer.

2 - La réaction de ce sel quaternaire avec la cellulose ne commence à se produire d'une manière notable qu'en milieu fortement alcalin, et les produits obtenus sont d'autant plus insolubles dans la liqueur de Schweitzer que l'on fait croître la concentration en soude et en sel quaternaire.

3 - La réaction secondaire donnée par le chlorure de benzylphényldiméthylammonium en milieu alcalin est connue : c'est celle qui conduit à l'éther bisbenzylique.

Par conséquent, il est facile d'éliminer ce dernier par épuisement du produit de réaction par des solvants organiques, et de traiter le résidu par la liqueur de Schweitzer, pour isoler l'éther benzylcellulosique.

En conclusion, ce résultat montre que l'on peut éthérifier la cellulose par le chlorure de benzylphényldiméthylammonium, mais uniquement dans des conditions où la cellulose est suffisamment nucléophile, c'est-à-dire en milieu suffisamment alcalin, la réaction se faisant par l'intermédiaire d'un ion Cell-O^- (ce qui est généralement admis), selon :



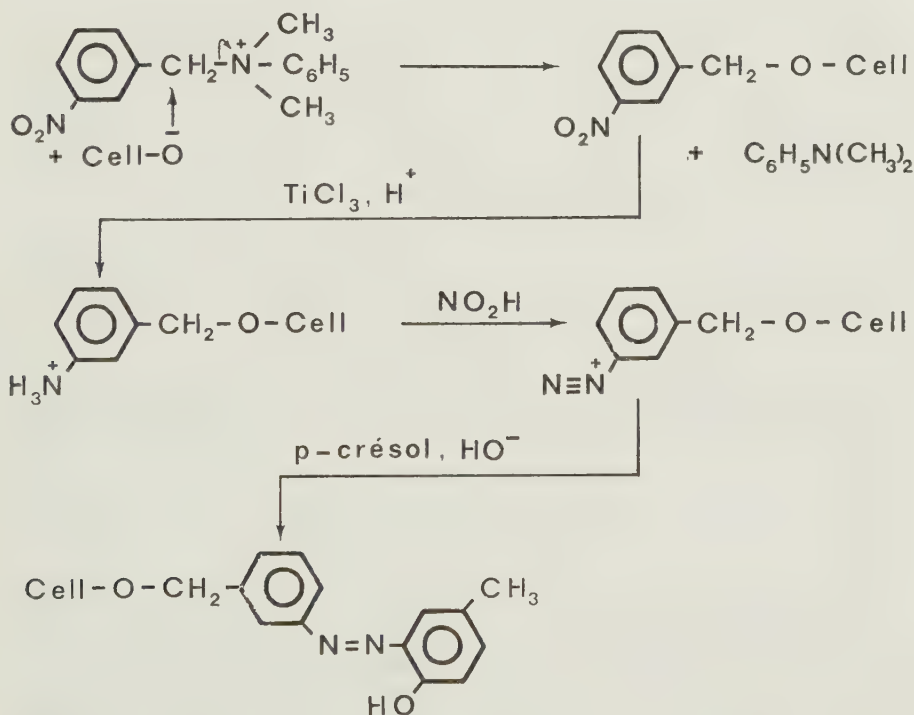
Poursuivant cette étude, nous avons fait réagir dans les mêmes conditions les chlorures de p- et de m-nitrobenzylphényldiméthylammonium sur la cellulose.

Avec l'isomère méta, nous avons également obtenu un éther m-nitrobenzylcellulosique insoluble dans la liqueur de Schweitzer, et conte-

nant 5,5 restes m-nitrobenzyle pour 10 chaînons glucopyranosides (d'après l'analyse centésimale).

La réduction de la m-nitrobenzylcellulose ainsi obtenue conduit à la m-aminobenzylcellulose qui, diazotée et copulée avec du p-crésol donne naissance à un éther cellulosique de coloration brique, insoluble dans la liqueur de Schweitzer et inaltéré par les solvants organiques.

Les réactions mises en jeu peuvent être représentées par le schéma suivant :



Dans les mêmes conditions, le chlorure de nitro-4 benzylphényl-diméthylammonium est trop rapidement décomposé en milieu alcalin pour donner avec la cellulose une réaction de cette importance, le produit obtenu étant entièrement soluble dans la liqueur de Schweitzer.

Nous avons donc cherché plus particulièrement à réaliser la synthèse d'éthers cellulosiques m-arylazobenzylés, et commencé par étudier l'action du chlorure de phénylazo-3 benzylphényldiméthylammonium sur la cellulose dans les mêmes conditions.

Là encore, nous avons isolé un éther m-phénylazobenzylé de la cellulose, insoluble dans la liqueur de Schweitzer, non extractible par les solvants organiques, et qui contient 4,4 restes m-phénylazo-benzyle pour 10 chaînons glucopyranosides (calculé d'après l'analyse centésimale).

Essayant de généraliser cette réaction à tous les composés arylazo-3 benzylphényldiméthylammonium, nous avons tenté d'éthérifier la cellulose par le chlorure de (hydroxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzylphényldiméthylammonium dans les mêmes conditions, mais le résultat est négatif dans ce cas : le produit de réaction est un mélange de cellulose et de poly-(oxy-2' méthyl-5' méthylène-3)-azobenzène.

Cette conclusion repose sur les faits suivants :

— bien que le produit brut de réaction soit fort peu extrait par les solvants organiques, par traitement par la liqueur de Schweitzer, il laisse déposer un composé identique à celui que l'on obtient par action de la soude sur le sel quaternaire ;

— d'autre part, soumis à la réduction par le chlorure de titane, il conduit cette fois à la cellulose et non à la m-aminobenzylcellulose.

Ce résultat est très certainement dû à la présence, dans la molécule de sel quaternaire, du groupement phénolique qui en milieu alcalin est benzylé avant toute réaction avec la cellulose.

Le blocage de cette fonction phénol, au stade colorant hydroxyméthylé a permis d'obtenir le chlorure de (méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzylphényldiméthylammonium qui dans les mêmes conditions réagit avec la cellulose pour donner un éther cellulosique coloré arylazobenzylé, mais dont le degré de substitution n'est plus que de 0,4 restes arylazobenzyle pour 10 chaînons glucopyranosides (calculé d'après l'analyse centésimale).

Malgré ce blocage qui a pour but d'éviter la réaction d'autoalcoylation intermoléculaire, la présence du groupement méthoxy dans la molécule de sel quaternaire rend celle-ci peu stable en milieu

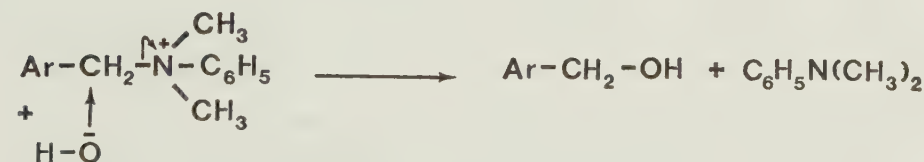
alcalin, ce qui permet d'expliquer le faible degré de benzylation de l'éther cellulosique obtenu.

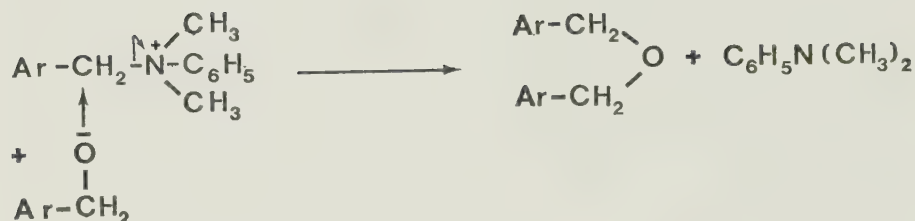
Tous ces éthers cellulosiques, m-nitrobenzylcellulose, m-phénylazo-benzylcellulose et m-(méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-benzylcellulose, soumis à une réduction par le trichlorure de titane, sont réduits en m-aminobenzylcellulose. La diazotation de ces m-aminobenzylcelluloses, suivie d'une copulation avec divers copulants comme le p-crésol, conduit à des éthers cellulosiques arylazobenzylés colorés, insolubles dans la liqueur de Schweitzer et non extraits par les solvants organiques.

Tous ces éthers cellulosiques sont très stables en milieu alcalin et ne s'altèrent qu'en milieu acide concentré.

On peut espérer se servir de ces composés comme adsorbants en immunologie pour isoler des anticorps, comme on l'a fait récemment (11, 27, 28) pour les dérivés correspondants de la p-amino-benzylcellulose, elle-même obtenue à partir de p-nitrobenzylcellulose, ce dernier produit étant préparé par action du chlorure de p-nitrobenzyle sur la cellulose (19, 20).

En conclusion, l'action des sels quaternaires benzylés de la diméthylaniline sur la cellulose résulte d'un compromis : cette réaction s'accompagne d'une réaction secondaire dont l'importance dépend de la structure du sel quaternaire, de la nature et de la position des substituants présents dans la molécule. C'est en général une réaction d'éthérification par le sel quaternaire des composés hydroxyméthylés formés en milieu alcalin, selon :





Quand le sel quaternaire contient un groupement phénolique, une réaction d'autoalcoylation intermoléculaire se produit. D'autre part, la présence de substituants en para du groupement ammonium quaternaire sur le reste benzylé, rend les sels quaternaires trop instables en milieu alcalin pour qu'ils puissent réagir avec la cellulose, alors que la position méta est favorable à une réaction d'éthérification, les sels quaternaires méta substitués étant beaucoup plus stables dans les mêmes conditions.

Ces conclusions rejoignent celles de RAISON (55) qui a étudié la stabilité de sels quaternaires benzylés substitués par un groupement amine primaire, et conclut que les isomères méta substitués sont stables en solution légèrement alcaline (acétate de sodium), alors que les isomères para substitués sont très rapidement décomposés dans les mêmes conditions.

Par conséquent, les sels quaternaires benzylés de la diméthylaniline susceptibles de réagir avec la cellulose pour former des éthers cellulosiques benzylés sont ceux qui sont suffisamment stables en milieu alcalin et qui ne contiennent pas de groupements susceptibles d'être benzylés.

Ce sont donc les composés méta substitués qui conduisent aux éthers cellulosiques, et dans le cas des sels m-arylazobenzylés de la diméthylaniline, ceux dont le groupement phénolique est bloqué. Cependant, la présence d'un groupement méthoxylé sur la molécule de sel quaternaire tend à diminuer le rendement de cette éthérification, alors que l'absence de tout groupement donneur augmente considérablement celui-ci.

CONCLUSION GENERALE

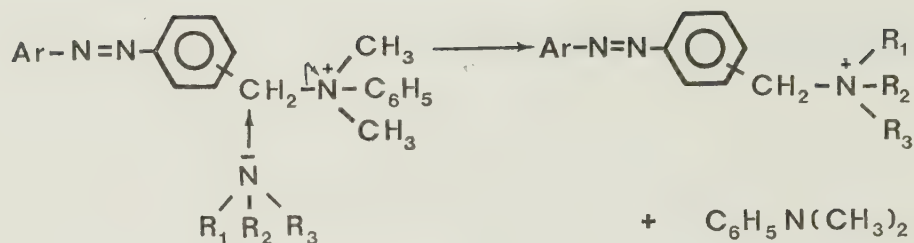
La synthèse de colorants arylazobenzylammonium a été réalisée par quaternation des colorants chlorométhylés correspondants par diverses amines tertiaires.

Cette réaction est en général aisée, sauf dans le cas des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium et de quinoléinium.

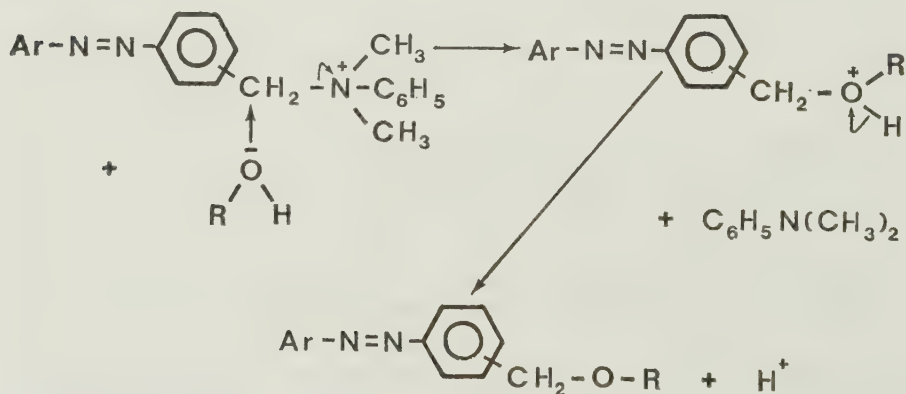
Les premiers sont beaucoup moins stables que leurs homologues et conduisent, en présence de différents réactifs nucléophiles, dans des conditions modérées, à des réactions d'échange, avec de très bons rendements en général.

Ainsi, par action de bases hétérocycliques comme la pyridine, la quinoline, la quinaldine et la pipéridine, on obtient respectivement les chlorures d'arylazobenzylpyridinium, quinoléinium, quinaldinium, et les arylazobenzyl-1 pipéridines correspondants.

Ces réactions résultent de l'attaque de l'atome de carbone du reste benzylique par le doublet libre des atomes d'azote de ces différents hétérocycles, selon :



Il est vraisemblable que l'action de l'éthanol et de l'eau sur ces mêmes sels quaternaires, qui conduit respectivement aux éthers arylazobenzyléthyliques et aux alcools arylazobenzylés correspondants procède d'un mécanisme analogue par l'intermédiaire de composés oxonium instables, selon :



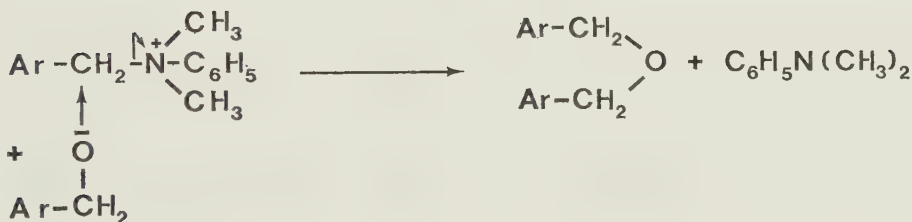
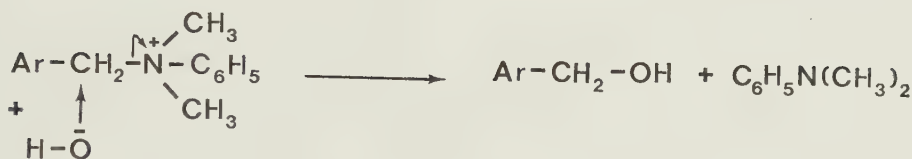
avec $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$.

La réactivité de ces sels quaternaires est encore plus prononcée lorsqu'ils se trouvent en présence de bases fortes comme les ions HO^- .

Dans ce cas, leur comportement dépend de la position et de la nature des substituants du reste benzylique.

L'attaque de l'atome de carbone du reste benzylique par les ions HO^- conduit aux éthers bisbenzyliques substitués, par l'intermédiaire

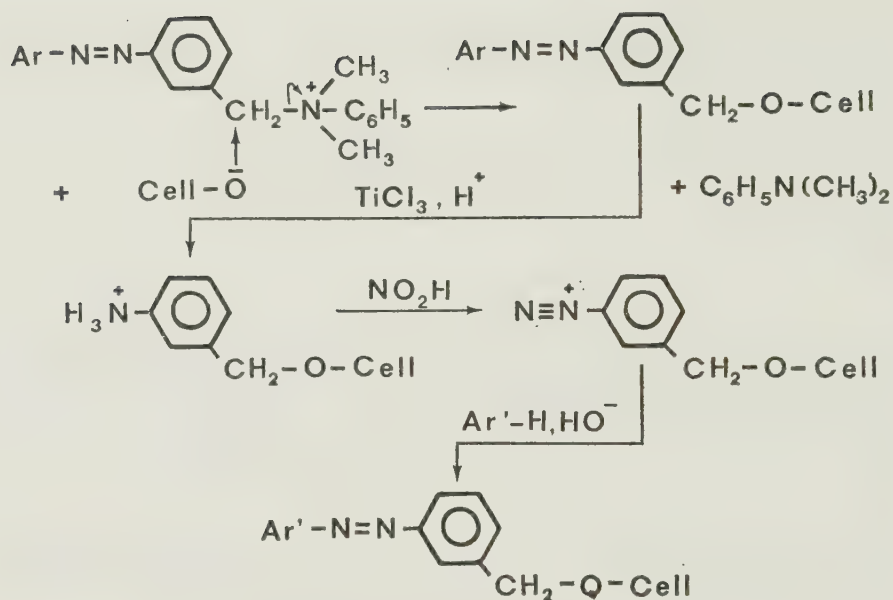
très probable des alcools correspondants, selon :



Cependant, si la molécule de sel quaternaire possède un groupement phénolique, celui-ci est très rapidement benzylé en milieu alcalin, et l'on obtient des produits de polycondensation intermoléculaire.

Enfin, les composés m-arylazobenzylphényldiméthylammonium sont plus stables que leurs isomères para substitués.

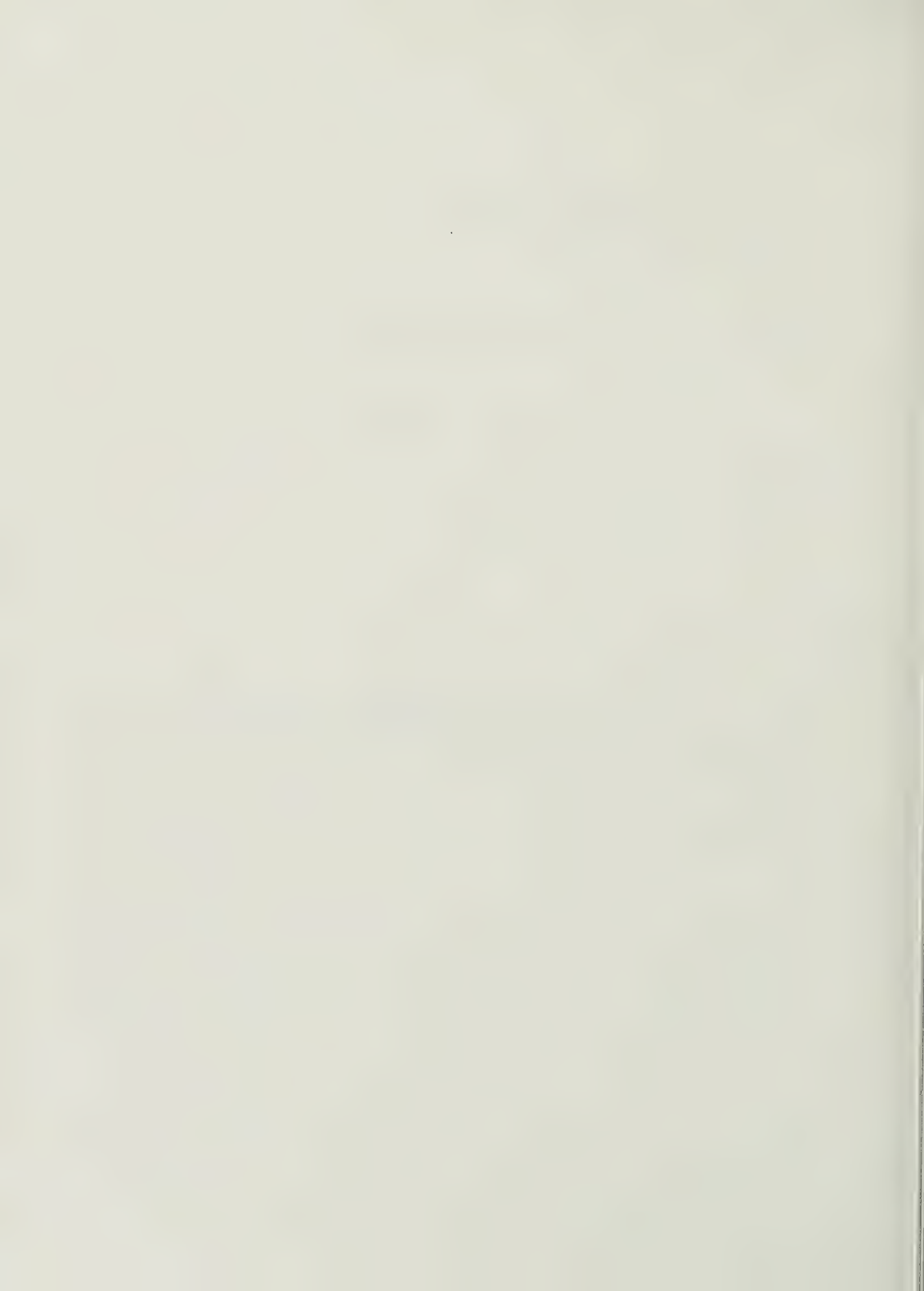
La cellulose est également benzylée par les sels d'arylazobenzylphényldiméthylammonium à condition que ces derniers soient suffisamment stables en milieu alcalin et qu'ils ne possèdent pas de groupements susceptibles d'être benzylés. On obtient alors des éthers cellulosiques colorés, insolubles dans la liqueur de Schweitzer, non extractibles par les solvants, et qui par réduction, diazotation et copulation conduisent à d'autres éthers cellulosiques colorés, selon le schéma :



L'intérêt de ces sels quaternaires benzylés réside non seulement dans les propriétés benzylantes des dérivés de la diméthylaniline, mais également dans le fait que certains d'entre eux comme les dérivés du naphтол-2 se sont révélés être des fongicides extrêmement puissants ; des recherches se poursuivent dans ce domaine dans des laboratoires spécialisés.

Enfin, les réactions de benzylation n'ont été étudiées que pour un nombre restreint de réactifs susceptibles d'être benzylés, mais cette étude ouvre des perspectives intéressantes notamment pour la benzylation de polymères aminés comme les polyamides ou même pour la teinture en colorants réactifs du coton, de la laine et de la soie.

PARTIE EXPERIMENTALE



Les spectres d'absorption dans l'Ultra-Violet ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK-2A. Les spectres dans l'Infra-Rouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 137-B, par pastillage des produits étudiés dans le bromure de potassium.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian A-60.

Les points de fusion ont été pris au banc Kofler, sauf indication contraire.

PREPARATION DES COLORANTS HYDROXYMETHYLES

Dérivés p-arylazo de l'alcool benzylique :

La diazotation de l'alcool p-aminobenzylrique a été effectuée selon la méthode de SCHWYZER, SIEBER et ZASTKO' (60) par diazotation inverse :

16 g. d'alcool p-aminobenzylrique sont dissous dans 90 cm³ d'éthanol à 96°. Dans cette solution, on verse une solution aqueuse contenant 10 g. de nitrite de sodium dissous dans 45 cm³ d'eau. Ce mélange est alors versé goutte à goutte sur 250 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 2 N maintenue à 0°C.

La diazotation terminée, on tamponne la solution jaune pâle de chlorure de p-hydroxyméthylphényldiazonium, par de l'acétate de sodium solide.

Les solutions de copulant, sauf indication contraire, ont été préparées ainsi :

la quantité indiquée de chaque copulant est empâtée par 20 cm³ d'acétone, puis traitée par 15 cm³ de soude 10 N à la température ambiante. On ajoute alors 20 cm³ de pyridine et 150 cm³ d'eau pour avoir une solution limpide que l'on maintient à 0°C.

En versant lentement la solution de sel de diazonium sur celle de copulant, on obtient un colorant azoïque hydroxyméthylé qui précipite dans le milieu réactionnel, et que l'on recristallise ensuite.

Nous avons ainsi préparé :

l'hydroxyméthyl-4' hydroxy-2 méthyl-5 azobenzène (1) :

Copulant : 18 g. de p-crésol.

Le rendement est de 29 g. (92 %) en colorant brut, que l'on recristallise dans 200 cm³ d'éthanol à 96° (aiguilles jaune-brun). Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 155°C.

Analyse	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	Calc. % :	C 69,50	H 5,78	N 11,57
	Tr.	% :	69,38	5,80	11,49

l'hydroxyméthyl-4' hydroxy-2 chloro-5 azobenzène (2) :

Copulant : 19 g. de p-chlorophénol.

On obtient 32 g. d'une résine brunâtre qui lavée à froid par 50 cm³ de méthanol, conduit à 18 g. (53 %) d'un colorant jaune-ocre que l'on recristallise dans l'éthanol (aiguilles). Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 157°C.

Analyse	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₂ Cl	. Calc. % :	C 59,42	H 4,19	N 10,66	Cl 13,52
		Tr. % :	59,55	4,28	10,60	13,28

la méthyl-3 phényl-1 (hydroxyméthyl-4' phénylazo)-4 pyrazolone-5 (3) :

Copulant : 24 g. de méthyl-3 phényl-1 pyrazolone-5.

On obtient 42 g. (93 %) d'un colorant jaune-orangé que l'on recristallise dans 400 cm³ de butanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 167°C.

Analyse	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	. Calc. % :	C 66,23	H 5,20	N 18,15
		Tr. % :	66,20	5,36	18,30

l'hydroxy-2 (hydroxyméthyl-4' phénylazo)-1 naphtalène (4) :

Copulant : 21 g. d'hydroxy-2 naphtalène.

On obtient 35 g. (96 %) d'un colorant rouge-orangé que l'on recristallise dans 350 cm³ de butanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 179°C.

Analyse	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	. Calc. % :	73,38	H 5,02	N 10,07
		Tr. % :	73,22	5,01	9,97

l'hydroxy-2 (hydroxyméthyl-4' phénylazo)-1 N-naphtyl-2'' carboxamido-3 naphtalène (5) :

La solution de copulant contient 43 g. d'hydroxy-2 N-naphtyl-2'' carboxamido-3 naphtalène (naphtazol S.W.) dissous dans 560 cm³ de pyridine.

On obtient 58 g. (96 %) d'un colorant rouge que l'on recristallise dans 600 cm³ de pyridine (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-violet. F = 215°C.

Analyse $C_{28}H_{21}N_3O_3$. Calc. % : C 75,16 H 4,70 N 9,40
 Tr. % : 74,05 4,80 9,54

le bis { méthyl-2 [acétyl-3' (hydroxyméthyl-4'' phénylazo)-3' acétamido-1 phénylène-4 } (6) :

Copulant : 25 g. de bis [méthyl-2 (acétyl-3')-acétamido-1 phénylène-4] (naphtazol J).

On obtient un colorant jaune, gorgé d'eau, qu'on lave par décantation et qu'on filtre.

Le précipité est mis en suspension dans un mélange de 800 cm³ d'éthanol à 96° et 500 cm³ de benzène afin d'éliminer l'eau d'insertion par entraînement azéotropique.

Le rendement est de 39 g. (93 %) en colorant que l'on recristallise dans le diméthylformamide (tablettes).

Coloration sulfurique : jaune-orangé. F = 312°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse $C_{36}H_{38}N_6O_6$. Calc. % : C 66,64 H 5,85 N 12,92
 Tr. % : 65,86 6,02 13,18

l'hydroxy-2 (hydroxyméthyl-4' phénylazo)-1 N-phénylcarboxamido-3 naphtalène (7) :

Copulant : 35 g. de hydroxy-2 N-phénylcarboxamido-3 naphtalène (naphtazol A).

On obtient 50 g. (97 %) d'un colorant grenat que l'on recristallise dans 1,5 l. de butanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-violet. F = 246°C.

Analyse $C_{24}H_{19}N_3O_3$. Calc. % : C 72,51 H 4,78 N 10,58
 Tr. % : 72,48 5,24 10,44

Dérivés m-arylazo de l'alcool benzylique

La diazotation de l'alcool m-aminobenzylique a été effectuée par diazotation directe, ce composé étant stable en milieu acide, contrairement à son isomère para :

24,6 g. d'alcool m-aminobenzyle (0,20 mole) sont dissous dans 150 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 4 N et diazotés par 50 cm³ d'une solution de nitrite de sodium 4 M, la température étant maintenue à 0°C.

La diazotation terminée, on tamponne la solution jaune pâle de chlorure de m-hydroxyméthylphényldiazonium par de l'acétate de sodium solide.

La solution de copulant a été préparée ainsi : la quantité indiquée du copulant est empâtée par 20 cm³ d'acétone puis traitée par 21 cm³ de soude 10 N à la température ambiante. On ajoute alors 20 cm³ de pyridine et 100 cm³ d'eau, pour avoir une solution limpide que l'on maintient à 0°C.

En versant lentement la solution de sel de diazonium sur celle de copulant, on obtient un colorant azoïque m-hydroxyméthylé qui précipite dans le milieu réactionnel, et que l'on recristallise ensuite.

Nous avons ainsi préparé :

l'hydroxyméthyl-3' hydroxy-2 méthyl-5 azobenzène (8) :

Copulant : 24,5 g. de p. crésol.

On obtient 46 g. (93 %) d'un colorant jaune-brun que l'on recristallise dans 500 cm³ d'éthanol à 50 % (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 96°C.

Analyse C₁₄H₁₄N₂O₂ . Calc. % : C 69,50 H 5,78 N 11,56
Tr. % : 69,18 5,71 11,26

l'hydroxyméthyl-3' méthoxy-2 méthyl-5 azobenzène (9) :

30 g. du colorant hydroxyméthylé **8** sont dissous dans 300 cm³ d'une solution de soude N. On ajoute 30 cm³ de sulfate de diméthyle en une demi-heure, en maintenant la température à 5°C-10°C. Au bout de 15 heures d'agitation, on rajoute 15 cm³ d'une solution de soude 10 N, puis 15 cm³ de sulfate de diméthyle, et on chauffe 1 heure au bain-marie.

Après refroidissement, on extrait le colorant méthoxylé par 600 cm³ d'éther. La solution étherée est lavée par 300 cm³ d'une solution de

soude N, puis par de l'eau jusqu'à neutralité. Elle est ensuite séchée puis évaporée.

On obtient 27,5 g. (87 %) d'un liquide rouge-orangé que l'on distille.

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $E_{b_{0,1}} = 194^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Calc. % : C 70,31 H 6,25 N 10,93

Tr. % : 69,95 6,05 10,67

PREPARATION DES COLORANTS CHLOROMETHYLES

Nous avons préféré le chlorure de thionyle à l'acide chlorhydrique gazeux comme agent estérifiant des colorants hydroxyméthylés. On évite ainsi la formation d'eau dans la réaction et son élimination par entraînement azéotropique. Nous avons opéré en l'absence des bases tertiaires (pyridine, N,N diméthylaniline) usuelles.

Les mélanges des solvants de cette réaction ont été choisis de manière que les colorants chlorométhylés obtenus y soient solubles et les colorants hydroxyméthylés de départ, fort peu solubles.

Nous avons préparé :

le chlorométhyl-4' hydroxy-2 méthyl-5 azobenzène (10) :

24 g. du colorant hydroxyméthylé **1** sont mis en suspension dans un mélange de 450 cm³ d'hexane et 25 cm³ de benzène. On ajoute dès l'ébullition 12 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ d'hexane. L'addition se fait en une heure. On laisse trois heures à reflux puis on filtre à chaud. Par évaporation de la solution, on obtient 23 g. (89 %) d'un colorant jaune-or que l'on recristallise dans l'hexane (tablettes).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $F = 121^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$. Calc. % : C 64,49 H 4,99 N 10,74 Cl 13,62
Tr. % : 64,57 4,94 10,54 13,47

le chlorométhyl-4' hydroxy-2 chloro-5 azobenzène (11) :

On opère comme précédemment, mais sur 11 g. de colorant hydroxyméthylé **2** que l'on met en suspension dans un mélange de 200 cm³ d'heptane et 25 cm³ de benzène et auquel on ajoute 7 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ d'heptane.

On obtient 9 g. (68 %) d'un colorant jaune-or que l'on recristallise dans l'heptane (tablettes).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $F = 146^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OCl}_2$. Calc. % : C 55,51 H 3,55 N 9,99 Cl 25,26
Tr. % : 56,41 3,60 9,87 24,19

la méthyl-3 phényl-1 (chlorométhyl-4' phénylazo)-4 pyrazolone-5 (12) :

24 g. du colorant hydroxyméthylé **3** sont mis en suspension dans un mélange de 600 cm³ de cyclohexane et 100 cm³ de benzène. Dès l'ébullition on ajoute en une heure 15 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 100 cm³ de benzène, puis on chauffe 5 heures à reflux et on laisse reposer 15 heures à la température ambiante.

On obtient 20 g. de cristaux d'un colorant jaune-orangé (79 %) que l'on recristallise dans un mélange de 1 litre d'heptane et 400 cm³ de benzène (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. $F = 162^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OCl}$. Calc. % : C 62,48 H 4,59 N 17,15 Cl 10,87
Tr. % : 62,83 4,65 16,78 10,75

le hydroxy-2 (chlorométhyl-4' phénylazo)-1 naphthalène (13) :

25 g. du colorant hydroxyméthylé **4** sont mis en suspension dans 500 cm³ de chloroforme. Dès l'ébullition, on ajoute en 2 heures 15 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ de chloroforme. On laisse 5 heures à reflux, puis on évapore la solution de chloroforme, obtenant après lavage par de l'éther de pétrole 23 g. (93 %) d'un colorant rouge que l'on recristallise dans le benzène (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 175°C.

Analyse $C_{17}H_{13}N_2OCl$. Calc. % : C 68,80 H 4,38 N 9,44 Cl 11,97
Tr. % : 68,79 4,51 9,63 11,71

le hydroxy-2 (chlorométhyl-4' phénylazo)-1 N-naphtyl-2'' carboxamido-3 naphthalène (14) :

On opère comme précédemment, mais sur 10 g. du colorant hydroxyméthylé **5**, mis en suspension dans 500 cm³ de chloroforme et auquel on ajoute 10 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ de chloroforme.

On obtient 10 g. (90 %) d'un colorant bordeaux que l'on recristallise dans le diméthylformamide (tablettes).

Coloration sulfurique : rouge-violet. F = 177°C.

Analyse $C_{28}H_{20}N_3O_2Cl$. Cal. % : C 72,19 H 4,29 N 9,03 Cl 7,62
Tr. % : 72,50 4,30 8,98 7,55

le chlorométhyl-3' hydroxy-2 méthyl-5 azobenzène (15) :

25 g. du colorant hydroxyméthylé **8** sont mis en suspension dans un mélange de 400 cm³ d'hexane et 50 cm³ de benzène. Dès l'ébullition, on ajoute en 20 minutes 12 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ d'hexane, et on laisse 3 heures à reflux. Après évaporation du filtrat, on obtient 22 g. d'un colorant jaune-or (82 %) que l'on recristallise dans l'heptane. Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 102°C.

Analyse $C_{14}H_{13}N_2OCl$. Calc. % : C 64,50 H 4,95 N 10,72 Cl 13,62
Tr. % : 64,41 4,94 10,76 13,19

le chlorométhyl-3' méthoxy-2 méthyl-5 azobenzène (16) :

25 g. du colorant hydroxyméthylé **9** sont mis en suspension dans un mélange de 150 cm³ de benzène et 300 cm³ d'hexane. Dès l'ébullition on ajoute en 20 minutes 15 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ d'hexane, et on laisse 2 heures à reflux. Après filtration et évaporation du filtrat, on obtient 20 g. (75 %) d'un colorant jaune-or que l'on recristallise dans l'hexane (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 63°C.

Analyse $C_{15}H_{15}N_2OCl$ Calc. % : C 65,50 H 5,46 N 10,20 Cl 12,92
 Tr. % : 65,53 5,34 10,23 12,47

le chlorométhyl-3 azobenzène (17) :

23 g. de hydroxyméthyl-3 azobenzène — préparé selon la méthode de KURSANOV et SOLODKOV (44) — sont mis en suspension dans un mélange de 300 cm³ d'hexane et 50 cm³ en benzène.

Dès l'ébullition, on ajoute 14 cm³ de chlorure de thionyle dissous dans 50 cm³ d'hexane. L'addition se fait en 30 minutes. On laisse 4 heures à reflux, puis on filtre.

Après évaporation de l'hexane, on obtient 17 g. d'un liquide rouge-orangé que l'on distille.

Coloration sulfurique : jaune. $E_{b,0,8} = 154^{\circ}C$.

Analyse $C_{13}H_{11}N_2Cl$. Calc. % : Cl 15,40
 Tr. % : 15,52

PREPARATION DES SELS QUATERNAIRES

Sels de phényldiméthylammonium :

Chlorure de (hydroxy-2' méthyl-5' phénylazo)-4 benzylphényldiméthylammonium (18) :

a) 20 g. du colorant chlorométhylé **10** sont dissous dans 200 cm³ de diméthylformamide. On ajoute 200 cm³ de N,N diméthylaniline et on laisse évoluer 9 jours le mélange à la température ambiante. On ajoute alors 200 cm³ d'éther anhydre, filtre les cristaux qu'on lave par de l'éther puis par de l'acétone anhydre. On obtient 24,5 g. (80 %) d'un sel quaternaire jaune, hygroscopique, soluble dans l'eau, et que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu 2:1 (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $F = 180^{\circ}\text{C}$ (d).

Spectre en solution dans l'éthanol à 96° :

$$\lambda_{\text{M}} = 327 \text{ nm} \quad \varepsilon_{\text{M}} = 2,1 \cdot 10^4$$

$$\lambda_{\text{M}} = 402,5 \text{ nm} \quad \varepsilon_{\text{M}} = 8,5 \cdot 10^3$$

Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OCl}$. Calc. % : N 10,92 Cl 9,32
Tr. % : 10,93 9,19

b) 18 g. du colorant chlorométhylé **10** sont dissous dans 300 cm^3 de méthyléthylcétone. On ajoute $10,5 \text{ cm}^3$ de N,N diméthylaniline et 300 cm^3 d'eau. Le mélange est agité 9 heures à reflux. On élimine la méthyléthylcétone et l'eau sous vide, on reprend par 100 cm^3 d'acétone anhydre, filtre et lave par l'éther. On obtient 18,5 g. (71 %) d'un colorant identique au précédent.

Chlorure de (hydroxy-2' chloro-5' phénylazo)-4 benzylphényldiméthylammonium (19) :

a) En conservant les mêmes proportions des solvants mis en œuvre précédemment en **a** par rapport à la quantité de colorant chlorométhylé, et en opérant de même, on obtient à partir de 7 g. du colorant chlorométhylé **11**, 6,5 g. (65 %) d'un colorant jaune, hygroscopique, soluble dans l'eau et que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu 3:1 (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $F = 212^{\circ}\text{C}$ (d).

Spectre en solution dans l'éthanol à 96° :

$$\lambda_{\text{M}} = 318 \text{ nm} \quad \varepsilon_{\text{M}} = 1,8 \cdot 10^4$$

$$\lambda_{\text{M}} = 392 \text{ nm} \quad \varepsilon_{\text{M}} = 8,8 \cdot 10^3$$

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3 \text{OCl}_2$. Calc. % : N 10,44 Cl 17,65
Tr. % : 10,31 16,95

b) 5 g. du colorant chlorométhylé **11** sont dissous dans 80 cm^3 de méthyléthylcétone. On ajoute $3,5 \text{ cm}^3$ de N,N diméthylaniline et 10 cm^3 d'eau. On agite énergiquement le mélange chauffé à reflux pendant

9 heures et 30 minutes, puis on élimine la méthyléthylcétone et l'eau sous vide. On reprend par 40 cm³ d'acétone anhydre, filtre puis lave par de l'éther.

On obtient 4,5 g. (63 %) d'un colorant identique au précédent.

Chlorure de (méthyl-3' phényl-1' oxo-5' pyrazolin-2' ylazo-4')-4 benzylphényldiméthylammonium (20) :

En opérant comme précédemment en a, on obtient à partir de 10 g. du colorant chlorométhylé **12**, 13,5 g. (95 %) d'un colorant jaune-orangé, hygroscopique, soluble dans l'eau et que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 188°C (d).

Analyse C ₂₅ H ₂₆ N ₅ OCl . Calc. % :	N 15,64	Cl 7,93
Tr. % :	15,01	7,79

Chlorure de (hydroxy-2' naphtylazo-1')-4 benzylphényldiméthylammonium (21) :

En opérant de même que précédemment, à partir de 17 g. du colorant chlorométhylé **13**, on obtient 20,5 g. (85 %) d'un colorant rouge-orangé, hygroscopique, soluble dans l'eau et que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu 1:1 (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 215°C (d).

Analyse C ₂₅ H ₂₄ N ₃ OCl . Calc. % :	N 10,06	Cl 8,50
Tr. % :	9,82	8,05

Chlorure de (hydroxy-2' N-naphtyl-2'' carboxamido-3' naphtylazo-1')-4 benzylphényldiméthylammonium (22) :

En opérant comme précédemment, mais sur 3 g. du colorant chlorométhylé **14**, on obtient 2,8 g. (75 %) d'un colorant rouge peu soluble dans l'eau, et que l'on recristallise dans un mélange acétone-méthanol absolu (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-violet. F = 220°C (d).

Analyse C ₃₆ H ₃₄ N ₄ O ₂ Cl . Calc. % :	N 9,55	Cl 6,05
Tr. % :	9,24	6,02

Chlorure de (hydroxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzyphényldiméthylammonium (23) :

22 g. du colorant chlorométhylé **15** sont dissous dans 200 cm³ d'éthanol à 96°. On ajoute 50 cm³ de N,N diméthylaniline et 500 cm³ d'eau et on chauffe le mélange pendant 9 heures et 30 minutes à reflux, en agitant. On élimine l'éthanol et l'eau sous vide, puis on reprend par 100 cm³ d'acétone anhydre, filtre et lave le précipité par l'éther.

On obtient 24 g. (76 %) d'un sel quaternaire jaune, très hygroscopique que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 164°C (d).

Analyse C₂₂H₂₄N₃OCl . Calc. % : N 10,92 Cl 9,32
Tr. % : 10,67 9,11

Chlorure de (méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzyphényldiméthylammonium (24) :

20 g. du colorant chlorométhylé **16** sont dissous dans un mélange de 50 cm³ d'éthanol et 20 cm³ de N,N diméthylaniline.

On ajoute 200 cm³ d'eau et on chauffe 12 heures à reflux en agitant. Après refroidissement, on extrait la solution aqueuse par de l'éther, puis on l'évapore sous vide.

Le résidu est repris par 100 cm³ d'acétone anhydre et filtré. On obtient 20,5 g. (71 %) d'un sel quaternaire jaune, hygroscopique, que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 228°C (d).

Analyse C₂₃H₂₆N₃OCl . Calc. % : N 10,62 Cl 8,97
Tr. % : 10,24 8,86

Chlorure de phénylazo-3 benzyphényldiméthylammonium (25) :

En opérant de même que précédemment, mais sur 17 g. du colorant chlorométhylé **17**, on obtient 20 g. (77 %) d'un colorant jaune, très hygroscopique, que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 210°C (d).

Analyse $C_{21}H_{22}N_3Cl$. Calc. % : N 11,95 Cl 10,10
 Tr. % : 11,68 10,07

Sels de pyridinium :

Chlorure de (hydroxy-2' méthyl-5' phénylazo)-4 benzylpyridinium (26) :

1 g. du colorant chlorométhylé **10** est dissous dans 10 cm³ de pyridine anhydre. Après 3 heures de chauffage à reflux, il apparaît 1,1 g. (85 %) de cristaux d'un colorant jaune, hygroscopique, soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans un mélange acétone-alcool absolu 1:1 (tablettes).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 255°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse $C_{19}H_{18}N_3OCl$. Calc. % : N 12,38 Cl 10,45
 Tr. % : 12,17 10,11

Chlorure de (hydroxy-2' chloro-5' phénylazo)-4 benzylpyridinium (27) :

1 g. du colorant chlorométhylé **11** traité comme précédemment donne naissance à 1,1 g. (85 %) d'un colorant jaune, hygroscopique, soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans un mélange acétone-éthanol absolu 1:1 (tablettes).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 270°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse $C_{18}H_{15}N_3OCl_2$. Calc. % : N 11,66 Cl 19,72
 Tr. % : 11,55 19,58

Chlorure de (méthyl-3' phényl-1' oxo-5' pyrazolin-2' ylazo-4')-4 benzylpyridinium (28) :

1 g. du colorant chlorométhylé **12** traité comme ci-dessus, conduit à 1 g. (80 %) d'un colorant jaune-orangé, hygroscopique, soluble dans l'eau, et que l'on recristallise dans l'éthanol absolu (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 260°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse $C_{22}H_{20}N_5OCl$. Calc. % : N 17,66 Cl 8,75
 Tr. % : 17,72 8,75

Chlorure de (hydroxy-2' naphtylazo-1')-4 benzylpyridinium (29) :

10 g. du colorant chlorométhylé **13** dissous dans 50 cm³ de pyridine anhydre conduisent à 11 g. (87 %) d'un colorant rouge-orangé, hygroscopique, soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans 50 cm³ d'éthanol absolu (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 265°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse C₂₂H₁₈N₃OCl . Calc. % : N 11,18 Cl 9,45
Tr. % : 11,12 9,21

Chlorure de (hydroxy-2' N-naphtyl-2'' carboxamido-3' naphtylazo-1')-4 benzylpyridinium (30) :

12,5 g. du colorant chlorométhylé **14** dissous dans 100 cm³ de pyridine anhydre et traités comme ci-dessus, conduisent à 14,5 g. (99 %) d'un colorant rouge, peu soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans le pentanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 270°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse C₃₃H₂₅N₄O₂Cl. Calc. % : N 10,28 Cl 6,52
Tr. % : 10,18 6,54

Sels de triéthylammonium :

Chlorure de (hydroxy-2' naphtylazo-1')-4 benzyltriéthylammonium (31) :

1 g. du colorant chlorométhylé **13** dissous dans 20 cm³ de benzène est traité par 5 cm³ de triéthylamine anhydre, puis chauffé pendant 2 heures à reflux sous agitation. On obtient 1 g. (75 %) d'un colorant rouge, hygroscopique, soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans un mélange méthanol absolu-acétone-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 260°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse C₂₃H₂₈N₃OCl . Calc. % : N 10,57 Cl 8,93
Tr. % : 10,47 8,51

Chlorure de (hydroxy-2' N-naphtyl-2'' carboxamido-3' naphtylazo-1')-4 benzyltriéthylammonium (32) :

5 g. du colorant chlorométhylé **14** dissous dans 400 cm³ de chloroforme sont traités par 20 cm³ de triéthylamine anhydre et chauffés 2 heures à reflux sous agitation. On obtient 5 g. (82 %) d'un colorant rouge, peu soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans un mélange méthanol absolu-acétone-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 270°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse C₃₄H₃₅N₄O₂Cl . Calc. % : N 9,89 Cl 6,26
Tr. % : 9,99 5,99

Sels de quinoléinium :

Chlorure de (méthyl-3' phényl-1' oxo-5' pyrazolin-2' ylazo-4')-4 benzyl-quinoléinium (33) :

1 g. du colorant chlorométhylé **12** est dissous dans un mélange de 10 cm³ de diméthylformamide et 10 cm³ de quinoléine. On laisse évoluer le mélange 3 jours à la température ambiante, puis on ajoute 10 cm³ d'éther anhydre, filtre, lave les cristaux par de l'éther puis par de l'acétone. On obtient 1 g. (75 %) d'un colorant jaune-orangé, hygroscopique, soluble dans l'eau, que l'on recristallise dans un mélange éthanol absolu-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 260°C (d) (bloc Maquenne).

Analyse C₂₆H₂₂N₅OCl. Calc. % : N 15,37 Cl 7,79
Tr. % : 14,92 7,33

STABILITE THERMIQUE DES SELS DE PHENYLDIMETHYLAMMONIUM

La réaction de scission de ces sels quaternaires en leurs constituants de départ est particulièrement rapide dans le chlorobenzène à reflux.

La quantité indiquée de sel quaternaire est mise en suspension dans 10 cm³ de chlorobenzène et chauffée à reflux pendant des temps variables allant de 30 minutes à 90 minutes.

Le sel quaternaire se dissout progressivement à mesure de sa transformation. Quand la réaction est terminée, on évapore sous vide le chlorobenzène, et reprend le résidu par 5 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N. Après filtration, on obtient les dérivés halogénés correspondant aux sels quaternaires : les colorants chlorométhylés de départ, que l'on identifie aux composés préparés directement par leur point de fusion de mélange.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

Sel quaternaire de départ	Quantité mg.	Temps de réaction (minutes)	Colorant chlorométhylé obtenu
18	189	30	10
19	230	90	11
20	224	45	12
21	212	45	13
23	184	30	15

Tableau III.

ACTION DES SELS DE PHENYLDIMETHYLAMMONIUM SUR LES BASES HETEROCYCLIQUES

Action sur la pipéridine :

L'action des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium sur la pipéridine conduit avec d'excellents rendements aux arylazo-benzyl-1 pipéridines correspondantes, que l'on prépare directement par ailleurs par diazotation des aminobenzyl-1 pipéridines, suivie d'une copulation.

La quantité indiquée de sel quaternaire est mise en suspension dans 10 cm³ de pipéridine et chauffée 30 minutes à reflux. Après refroidissement, on ajoute 10 cm³ d'éther et filtre le chlorure de pipéridinium. Le filtrat est ensuite évaporé au bain-marie pour éliminer l'éther, puis sous vide pour chasser la pipéridine.

Le résidu est repris par de l'eau, filtré, et le précipité est entraîné à la vapeur pour enlever la diméthylaniline formée pendant la réaction, puis recristallisé.

Nous avons ainsi obtenu :

la (hydroxy-2'' méthyl-5'' phénylazo)-4' benzyl-1 pipéridine (34) :

670 mg. du sel quaternaire **18** traités comme nous venons de l'indiquer donnent naissance à 453 mg. d'un colorant jaune (94 %) que l'on recristallise dans l'éthanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. F = 77°C.

Analyse C₁₉H₂₃N₃O . Calc. % : C 73,80 H 7,45 N 13,60
Tr. % : 73,38 7,23 13,37

la (méthyl-3'' phényl-1'' oxo-5'' pyrazolin-2'' ylazo-4'')-4' benzyl-1 pipéridine (35) :

A partir de 650 mg. du sel quaternaire **20** traités comme ci-dessus, on obtient 500 mg. (92 %) d'un colorant jaune que l'on recristallise dans l'éthanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 127°C.

Analyse $C_{22}H_{25}N_5O$: Calc. % : C 70,40 H 6,66 N 18,68
Tr. % : 70,40 6,80 18,50

la (hydroxy-2'' naphthylazo-1'')-4' benzyl-1 pipéridine (36) :

A partir de 419 mg. du sel quaternaire **21** traités comme ci-dessus, on obtient 346 mg. (100 %) d'un colorant rouge-orangé que l'on recristallise dans l'éthanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 146°C.

Analyse $C_{22}H_{23}N_5O$. Calc. % : C 76,50 H 6,66 N 12,15
Tr. % : 76,95 6,78 12,14

Ce dernier composé a été préparé directement par diazotation du dichlorure d'amino-4' benzyl-1 pipéridinium (46) et copulation avec le naphthol-2 de la manière suivante :

40 g. de dichlorure d'amino-4' benzyl pipéridinium sont dissous dans 300 cm³ d'eau. On ajoute 20 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 12 N et la solution est refroidie à 0°C, puis diazotée par 40 cm³ d'une solution de nitrite de sodium 4 M. La diazotation terminée, on tamponne la solution de sel de diazonium par de l'acétate de sodium solide.

La solution de copulant est constituée de 23 g. de naphthol-2 empâté par 40 cm³ d'acétone et traité à la température ambiante par 40 cm³ d'une solution de soude 10 N. On ajoute 400 cm³ d'eau et 40 cm³ de pyridine pour obtenir une solution limpide que l'on maintient à 0°C.

On verse alors lentement la solution de sel de diazonium sur celle de copulant en évitant que la température ne dépasse 5°C. Le colorant précipite à mesure de sa formation. On obtient 47 g. (90 %) d'un colorant identique à la (hydroxy-2'' naphthylazo-1'')-4' benzyl-1 pipéridine **36**.

Action sur la pyridine

L'action des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium conduit avec de bons rendements aux chlorures d'arylazobenzylpyridinium

correspondants dont la synthèse directe à partir des chlorures d'arylazobenzyle est décrite plus haut.

La quantité indiquée des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium est traitée par 10 cm³ de pyridine anhydre, et la suspension est chauffée 15 minutes au bain-marie.

On observe très rapidement une dissolution des sels quaternaires, puis une recristallisation progressive des sels de pyridinium correspondants. Ces derniers sont filtrés après refroidissement et identifiés à ceux qui ont été préparés par synthèse directe.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

Sel quaternaire de départ	Quantité mg.	Sel quaternaire obtenu	Rendement
18	389	26	75 %
19	401	27	73 %
20	449	28	75 %
21	423	29	76 %

Tableau IV.

Action sur la quinoléine :

L'action des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium sur la quinoléine conduit aux chlorures d'arylazobenzylquinoléinium correspondants, dont la synthèse directe à partir des chlorures d'arylazobenzyle homologues est décrite plus haut.

Ainsi 755 mg. du sel quaternaire **20** mis en suspension dans 10 cm³ de quinoléine et chauffés 2 heures au bain-marie, donnent après refroidissement, addition de 10 cm³ d'acétone anhydre et filtration, 530 mg. (69 %) du sel quaternaire **33**.

Action sur la quinaldine :

L'action des chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium sur

la quinaldine conduit avec de bons rendements aux chlorures d'arylazobenzylquinaldinium.

Nous avons ainsi préparé :

le chlorure de (méthyl-3' phényl-1' oxo-5' pyrazolin-2' ylazo-4')-4 benzylquinaldinium (37) :

840 mg. du sel quaternaire **20** sont dissous dans 2 cm³ d'éthanol absolu. On ajoute 7 cm³ de quinaldine et chauffe 2 heures au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute 40 cm³ d'éther anhydre, filtre, lave le précipité par de l'acétone anhydre puis par de l'éther anhydre. On obtient 500 mg. (64 %) d'un colorant jaune, hygroscopique, soluble dans l'eau et que l'on recristallise dans un mélange éthanol absolu-acétone-éther (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 248°C (d).

Analyse C₂₇H₂₄N₅OCl . Calc. % : N 14,91 Cl 7,56
Tr. % : 14,43 7,31

synthèse de chlorures de di-arylazobenzyl-1,1 pipéridinium

L'action d'un chlorure d'arylazobenzylphényldiméthylammonium sur une arylazobenzyl-1 pipéridine conduit avec de bons rendements aux chlorures de di-arylazobenzyl-1,1 pipéridinium. Nous avons ainsi préparé :

le chlorure de di-(hydroxy-2'' naphtylazo-1'')-4' benzyl-1,1 pipéridinium (38) :

440 mg. du sel quaternaire **21** et 355 mg. du colorant **36** sont mélangés par broyage dans un mortier, et mis à chauffer pendant 17 heures à 110°C. Après lavage du produit de réaction par de l'acétone, et filtration, on obtient 550 mg. (82 %) d'un sel quaternaire rouge, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, et que l'on recristallise dans l'éthanol absolu (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. F = 195°C (d).

Analyse C₃₉H₃₆N₅O₂Cl . Calc. % : N 10,92 Cl 5,53
Tr. % : 10,65 5,73

ACTION DE L'ETHANOL SUR LES SELS DE PHENYLDIMETHYLAMMONIUM

L'éthanol réagit sur les chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium pour donner naissance aux éthers arylazobenzyléthyliques correspondants, avec de bons rendements.

Nous avons également étudié son action sur les chlorures de benzylphényldiméthylammonium et de nitro - 4 benzylphényldiméthylammonium.

Toutes ces réactions ont été réalisées en l'absence de base. Elles sont beaucoup plus lentes que les réactions d'échanges d'amine décrites plus haut, et se produisent à des températures plus basses que celles qui sont indiquées dans la littérature pour ce type d'O-benzylation.

Nous avons préparé :

l'éther benzyléthylique :

28,5 g. de chlorure de benzylphényldiméthylammonium (88) sont dissous dans 300 cm³ d'éthanol absolu et chauffés en autoclave à 138°C pendant 16 heures.

Après refroidissement, on évapore l'éthanol, traite le résidu par 100 cm³ d'eau, puis extrait celui-ci par 150 cm³ d'éther.

La solution étherée est séchée puis distillée.

On obtient 11 g. (70 %) d'éther benzyléthylique :

$$Eb_{18} = 70^{\circ}\text{C} \quad n_D^{21} = 1,4963$$

$$(\text{littérature : } Eb_{18} = 78^{\circ}\text{C (90)} \quad n_D^{20} = 1,4958 (77))$$

et 3 g. (27 %) d'éther bisbenzylique :

$$Eb_{18} = 175^{\circ}\text{C} \quad n_D^{21} = 1.5674$$

$$(\text{littérature : } Eb_{18} = 172^{\circ}\text{C (43)} \quad n_D^{20} = 1,5618 (43)).$$

l'éther nitro-4 benzyléthylique :

30 g. de chlorure de nitro-4 benzylphényldiméthylammonium sont dissous dans 30 cm³ d'éthanol absolu et chauffés 16 heures en autoclave à 138°C. Après refroidissement, on évapore l'éthanol et reprend le résidu par 100 cm³ d'eau, puis on l'extrait par 220 cm³ d'éther.

La solution étherée est séchée puis distillée.

On obtient 7,2 g. (40 %) d'éther nitro-4 benzyléthylique : $E_1 = 134^\circ\text{C}$.

L'éther repris dans l'heptane bouillant laisse déposer des cristaux, après refroidissement de la solution d'heptane.

$F = 21^\circ - 22^\circ\text{C}$ (bain de mercure)

(littérature : $F = 24^\circ - 24,5^\circ\text{C}$ (23))

l'éthoxyméthyl-4' hydroxy-2 méthyl-5 azobenzène (39) :

386 mg. du sel quaternaire **18** sont dissous dans 10 cm³ d'éthanol absolu et chauffés en autoclave à 105°C pendant 17 heures. Après refroidissement puis évaporation de l'éthanol, le résidu est repris par 10 cm³ d'eau additionnée de 1 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N, puis extrait par 30 cm³ d'éther. La solution étherée, séchée puis évaporée, laisse déposer 253 mg. d'un produit jaune-brun cristallisé (bâtonnets) que l'on extrait par de l'hexane bouillant dans un extracteur de kumagawa. On obtient une solution jaune qui après évaporation de l'hexane et distillation moléculaire (145°C, 1 Torr), conduit à 145 mg. d'un colorant jaune que l'on recristallise dans le minimum d'éther de pétrole. Le rendement en produit pur est de 53 %.

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $F = 65^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Calc. % : C 71,10 H 6,67 N 10,37

Tr. % : 71,14 6,80 10,55

l'éthoxyméthyl-4' hydroxy-2 chloro-5 azobenzène (40) :

403 mg. du sel quaternaire **19** traités comme ci-dessus, conduisent à 217 mg. (74 %) d'un colorant jaune que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (bâtonnets).

Coloration sulfurique : rouge-orangé. $F = 78^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$. Calc. % : C 61,90 H 5,16 N 9,64
Tr. % : 60,20 5,03 9,62

la méthyl-3 phényl-1 (éthoxyméthyl-4' phénylazo)-4 pyrazolone-5 (41) :

449 mg. du sel quaternaire **20** sont dissous dans 10 cm³ d'éthanol absolu et traités comme ci-dessus. Après évaporation de l'alcool et traitement par l'eau acidulée, le résidu est extrait par 30 cm³ de chloroforme. La solution chloroformique est séchée puis évaporée. On obtient 270 mg. d'un composé jaunâtre. Celui-ci est extrait par de l'hexane bouillant dans un extracteur du type kumagawa, et cristallise au sein du solvant à mesure qu'il s'extrait (bâtonnets).

Afin de purifier ce colorant, on soumet les cristaux obtenus à une distillation moléculaire (145°C, 1 Torr). A partir de 120 mg. de produit, on obtient 105 mg. de colorant très pur.

Coloration sulfurique : jaune. $F = 128^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Calc. % : C 67,80 H 5,95 N 16,65
Tr. % : 67,84 6,03 16,66

le hydroxy-2 (éthoxyméthyl-4' phénylazo)-1 naphthalène (42) :

428 mg. du sel quaternaire **21** sont traités comme ci-dessus. Après extraction par l'hexane et évaporation de la solution d'hexane, on obtient 202 mg. d'un colorant rouge que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge. $F = 90^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Calc. % : C 74,50 H 5,88 N 9,15
Tr. % : 74,82 5,87 9,05

le hydroxy-2 (éthoxyméthyl-4' phénylazo)-1 N-naphtyl-2'' carboxamido-3 naphthalène (43) :

589 mg. du sel quaternaire **22** sont dissous dans 10 cm³ d'éthanol absolu et chauffés 17 heures à 105°C. Après refroidissement et évaporation de l'alcool, on traite le produit de réaction par 20 cm³ d'eau

additionnée de 2 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N. Après filtration, on obtient 483 mg. d'un colorant rouge que l'on extrait par l'hexane dans un extracteur de kumagawa. On obtient 332 mg. (70 %) d'un colorant rouge que l'on recristallise dans un mélange benzène-heptane 1:12 (aiguilles).

Coloration sulfurique : rouge-violet. F = 123°C.

Analyse C₃₀H₂₅N₃O₃ . Calc. % : C 75,80 H 5,26 N 8,85
Tr. % : 75,97 5,25 8,85

Par traitement de 50 mg. de chacun de ces composés éthoxyméthylés par 3 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 12 N et chauffage à reflux pendant 30 minutes, nous avons obtenu après addition de 5 cm³ d'eau et filtration, les chlorures d'arylazobenzyle homologues, identifiés par les points de fusion des mélanges.

ACTION DE L'EAU SUR LES SELS DE PHENYLDIMETHYLAMMONIUM

L'eau agit sur les sels d'arylazobenzylphényldiméthylammonium pour donner naissance aux alcools arylazobenzyliques correspondants. Nous avons également étudié son action sur les chlorures de benzylphényldiméthylammonium et de nitro - 4 benzylphényldiméthylammonium.

Toutes ces réactions ont été réalisées en l'absence de base. Elles sont assez lentes, du même ordre que les réactions d'éthérification précédentes, beaucoup plus lentes que les réactions d'échange d'amine décrites plus haut.

Action de l'eau sur le chlorure de benzyphényldiméthylammonium :

18 g. de chlorure de benzyphényldiméthylammonium sont dissous dans 18 g. d'eau et chauffés pendant 17 heures en autoclave à 138°C. Après refroidissement, le produit brut de la réaction est extrait par 200 cm³ d'éther. La solution étherée est lavée par l'eau puis séchée et distillée.

On obtient 5 g. (64 %) d'alcool benzylique

$$Eb_7 = 97^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1,5381 \quad , \text{ p-nitrobenzoate } F = 86^\circ\text{C}$$

et 2 g. d'éther bisbenzylique (26 %)

$$Eb_7 = 165^\circ\text{C} \quad n_D^{25} = 1,5593$$

Action de l'eau sur le chlorure de nitro-4 benzyphényldiméthylammonium :

30 g. de chlorure de nitro-4 benzyphényldiméthylammonium sont dissous dans 30 cm³ d'eau et chauffés en autoclave à 138°C pendant 17 heures.

Après refroidissement, le produit de réaction est traité par 100 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N et extrait par 200 cm³ d'éther. La solution étherée est lavée jusqu'à neutralité par de l'eau puis séchée. L'éther est ensuite évaporé. On obtient 13,3 g. d'un produit brun que l'on extrait par 600 cm³ d'eau bouillante. La solution aqueuse laisse déposer par refroidissement 6,5 g. d'alcool p-nitrobenzylique pur.

F = 93°C. Le point de fusion ne subit aucune variation par mélange avec un échantillon d'alcool p-nitrobenzylique préparé directement.

Action de l'eau sur les chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium :

Les quantités indiquées des sels d'arylazobenzylphényldiméthylammonium sont traitées par 10 cm³ d'eau et chauffées pendant 14 heures en autoclave à 105°C.

Après refroidissement, on reprend le produit de réaction par 2 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N puis on filtre. On obtient des colorants bruts très impurs qui par extraction prolongée à l'aide de solvants appropriés dans un extracteur de kumagawa, conduisent aux colorants hydroxyméthylés correspondant aux sels quaternaires de départ, et dont l'identification a été faite par leur point de fusion de mélange avec des échantillons directement préparés.

Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans le tableau V.

Sel quaternaire de départ	Quantité mg.	Composé obtenu	Quantité obtenue mg.	Solvant d'extraction	Rendement
18	382	1	218	heptane	45 %
20	453	3	289	cyclohexane	47 %
21	427	4	270	cyclohexane	42 %

Tableau V.

ACTION DES BASES ALCALINES SUR LES SELS DE PHENYLDIMETHYLAMMONIUM

L'action des bases alcalines sur les chlorures d'arylazobenzylphényldiméthylammonium a été étudiée en milieu sodique 2 N, dans les conditions d'éthérification de la cellulose par ces mêmes sels quaternaires.

Elle conduit en général aux éthers symétriques bisbenzyliques avec de bons rendements. Dans le cas de sels possédant un groupement phénolique libre, on obtient des composés à haut point de fusion, ne possédant plus de fonction phénol libre, et solubles dans des solvants comme le nitrobenzène, l'hexamétopol ou le diméthylsulfoxyde, à ébullition.

Il est très vraisemblable d'admettre que l'on a alors une éthérification de la fonction phénol avec formation de produits de polycondensation intermoléculaire.

Action sur le chlorure de benzylphényldiméthylammonium :

10 g. de chlorure de benzylphényldiméthylammonium sont dissous dans 50 cm³ de solution de soude 2 N et chauffés à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, on ajoute 15 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 12 N, puis on extrait le produit de réaction par 200 cm³ d'éther éthylique. La solution éthérée est lavée par de l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée et distillée. On obtient 3,5 g. (87 %) d'éther bisbenzylique :

$$E_{16} = 174^{\circ}\text{C} \quad n_D^{20} = 1,5633$$

$$(\text{littérature : } Eb_{18} = 175^{\circ}\text{C} \quad n_D^{20} = 1,5618 \quad (43))$$

Action sur le chlorure de nitro-3 benzylphényldiméthylammonium :

6 g. de chlorure de nitro-3 benzylphényldiméthylammonium sont dissous dans 25 cm³ d'une solution de soude 2 N et chauffés à reflux pendant 6 heures.

On ajoute après refroidissement 35 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N. Le précipité obtenu est alors filtré, lavé par de l'eau puis séché (2,9 g.). Il est très soluble dans l'acétone et la pyridine à la température ordinaire.

Par recristallisation dans l'éthanol, on obtient des aiguilles d'éther bis-(nitro-3 benzylique). F = 102°C (littérature : F = 114°C (12)).

Analyse C₁₄H₁₂N₂O₅ . Calc. % : C 58,40 H 4,16 N 9,72
Tr. % : 58,88 4,21 9,39

Spectre R.M.N. (acétone deutériée) :

8 protons aromatiques situés de $\tau = 1,8$ PPM à $\tau = 2,45$ PPM

4 protons méthyléniques situés à $\tau = 5,18$ PPM

Formule symétrique.

Action sur le chlorure de phénylazo-3 benzylphényldiméthylammonium :

1 g. du sel quaternaire **25** est dissous dans 4 cm³ d'une solution de soude 2 N et chauffé 6 heures à reflux. Après refroidissement, on ajoute 15 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N, puis on extrait le produit de réaction par 30 cm³ d'éther éthylique. La solution étherée est lavée par l'eau jusqu'à neutralité puis séchée. Après évaporation de l'éther, on obtient une huile (580 mg.) que l'on traite par 2 cm³ d'éthanol. Il se sépare alors 345 mg. d'éther bis-(phénylazo-3 benzylique) (**44**). C'est un solide jaune-orangé que l'on recristallise dans l'éthanol (aiguilles).

Coloration sulfurique : jaune. F = 67°C.

Analyse C₂₆H₂₂N₄O . Calc. % : C 76,80 H 5,43 N 13,79
Tr. % : 75,86 5,32 13,56

Spectre R.M.N. (acétone deutériée) :

18 protons aromatiques situés entre $\tau = 2,0$ PPM et $\tau = 2,55$ PPM

4 protons méthyléniques situés à $\tau = 5,25$ PPM

La formule est symétrique.

Action sur le chlorure de (méthoxy-2'méthyl-5' phénylazo)-3 benzyldiméthylammonium :

1,5 g. du sel quaternaire **24** sont dissous dans 5 cm³ d'une solution de soude 2 N et chauffés 6 heures à reflux, puis traités comme ci-dessus. Après évaporation de la solution étherée, on obtient 890 mg. d'un liquide rouge-orangé très visqueux, entièrement soluble dans l'acétone et dans la pyridine. Ce composé est extrait par l'hexane bouillant dans un extracteur de kumagawa. Après refroidissement, il se dépose dans l'hexane un liquide jaune-orangé, très visqueux, d'aspect vitreux, incristallisable, et qui est l'éther bis-[(méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzylique] (**45**).

Coloration sulfurique : rouge-orangé.

Analyse C₃₀H₃₀N₄O₃ . Calc. % : C 72,87 H 6,08 N 11,33
Tr. % : 73,08 6,11 11,04

Spectre R.M.N. (tétrachlorure de carbone) :

14 protons aromatiques situés entre $\tau = 2,15$ PPM et $\tau = 3,20$ PPM
4 protons méthyléniques situés à $\tau = 5,37$ PPM
6 protons méthyle situés à $\tau = 7,70$ PPM
6 protons méthoxy situés à $\tau = 6,15$ PPM

Action sur le chlorure de (hydroxy-2, méthyl-5' phénylazo)-3 benzyldiméthylammonium :

1 g. du sel quaternaire **23** traité par 5 cm³ d'une solution de soude 2 N pendant 6 heures à reflux, conduit après lavage par l'eau puis par une solution d'acide chlorhydrique N puis à nouveau par l'eau, à 650 mg. de poly-(oxy-2' méthyl-5' méthylène-3) azobenzène. C'est un composé amorphe, insoluble dans la plupart des solvants organiques, soluble dans quelques solvants comme le nitrobenzène ou l'alcool benzylique à ébullition, et qui fond complètement à 240°C - 242°C après un ramollissement qui commence vers 210°C (**46**).

Analyse (C₁₄H₁₂N₂O)_n . Calc. % : C 75,00 H 5,35 N 12,50
Tr. % : 75,43 5,43 12,04

ACTION SUR LA CELLULOSE DES SELS DE PHENYLDIMETHYLAMMONIUM

L'éthérification de la cellulose par les sels benzylés de phényldiméthylammonium n'a pu être réalisée qu'en milieu alcalin. La réaction a été effectuée dans des conditions où l'on pouvait espérer isoler des éthers cellulosiques suffisamment substitués pour être insolubles dans des solutions cuproammoniacales, c'est-à-dire en présence de quantités relativement importantes de sel quaternaire, et de la manière suivante :

A - Les quantités indiquées des sels quaternaires ont été dissoutes dans 50 cm³ (sauf indication contraire) d'une solution de soude 2 N. On ajoute ensuite 5 g. de poudre de cellulose, et le mélange est chauffé 6 heures à reflux sous agitation énergique. Après refroidissement, on traite par 75 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N, puis on filtre.

Les composés obtenus sont lavés par l'eau puis par l'acétone et épuisés par de la pyridine à ébullition dans un extracteur de kumagawa.

Ils sont en général débarrassés des produits secondaires de transformation des sels quaternaires en milieu alcalin, mais contiennent des quantités assez faible de cellulose qui n'a pas réagi.

B - Un traitement ultérieur par la liqueur de Schweitzer permet d'éliminer la cellulose résiduaire et d'isoler les éthers cellulosiques. Ce traitement est fait de la façon suivante :

1,00 g. du composé précédemment obtenu est traité par 50 cm³ de liqueur de Schweitzer.

On vérifie que la cellulose qui a servi à la réaction est entièrement soluble dans cette solution cuproammoniacale, à raison de 1 g. pour 50 cm³ de solution.

Le résidu insoluble dans la liqueur de Schweitzer et qui n'est plus constitué que d'éther cellulosique subit un traitement ultime (lorsqu'il contient des groupements nitrés ou azoïques) :

C - 1,00 g. de l'éther cellulosique ainsi isolé est mis en suspension dans 15 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N, et traité par 15 cm³ d'une solution de trichlorure de titane à 15 % pendant 30 minutes à reflux, sous atmosphère d'azote.

Après refroidissement, on sépare par filtration les aminobenzylcelluloses formées, puis on les lave successivement par une solution d'acide chlorhydrique N, par l'eau, par une solution de soude N, par l'eau, par l'acétone ; enfin, on les soumet au traitement suivant :

1 - mise en suspension dans 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique N et diazotation par addition de 15 cm³ d'une solution de nitrite de sodium 4 M. Après des lavages successifs par l'eau puis par l'acétone, ces sels de diazonium sont :

2 - copulés avec du p-crésol.

On obtient instantanément des éthers cellulosiques colorés, insolubles dans la liqueur de Schweitzer et inaltérés par extraction par la pyridine bouillante.

Nous avons ainsi obtenu :

la benzylcellulose :

A partir de 10 g. de chlorure de benzylphényldiméthylammonium traités comme nous l'avons indiqué en **A**, on obtient 6 g. d'un composé blanc.

1,00 g. de ce composé traité comme en **B** conduit à 0,77 g. d'un éther cellulosique benzylé dont le degré de benzylation est de 34 restes benzyle pour 100 chaînons glucopyranosides.

Analyse : Tr. % : C 52,30 H 6,25

la nitro-3 benzylcellulose :

A partir de 11,8 g. de chlorure de nitro-3 benzylphényldiméthylammonium traités comme en **A**, on obtient 6,2 g. d'un composé ocre. 1,00 g. de ce composé traité comme en **B** conduit à 0,77 g. d'un éther cellulosique nitrobenzylé dont le degré de benzylation est de 55 restes nitro-3 benzyle pour 100 chaînons glucopyranosides.

Analyse : Tr. % : C 48,43 H 4,48 N 3,15

la phénylazo-3 benzylcellulose :

A partir de 14,2 g. de chlorure de phénylazo-3 benzylphényldiméthylammonium (25) traités comme en **A**, on obtient 7 g. d'un composé jaune-orangé.

1,00 g. de ce composé traité comme en **B**, conduit à 0,98 g. d'éther cellulosique phénylazo-3 benzylique, et dont le degré de benzylation est de 42 restes phénylazo-3 benzyle pour 100 chaînons glucopyranosides.

Analyse : Tr. % : C 55,13 H 5,94 N 4,68

la (méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzylcellulose :

A partir de 16 g. de chlorure de (méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzylphényldiméthylammonium (24) traités comme en **A**, on obtient 5,1 g. d'un composé jaune.

1,00 g. de ce composé traité comme en **B** conduit à 0,73 g. d'un éther cellulosique (méthoxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzylique, et dont le degré de benzylation est de 4,4 restes arylazobenzyle pour 100 chaînons glucopyranosides.

Analyse : Tr. % : C 44,41 H 5,91 N 0,69

Ces trois derniers éthers cellulosiques benzylés soumis à la réduction par le chlorure de titane puis à la diazotation et à la copulation avec le p-crésol, comme nous l'avons indiqué en **C**, donnent naissance à des éthers cellulosiques intensément colorés, de coloration brique, insolubles dans la liqueur de Schweitzer et inaltérés par les solvants organiques à ébullition.

Tous ces éthers cellulosiques sont très stables en milieu alcalin, et ne s'altèrent qu'en milieu acide concentré.

Action du chlorure de nitro-4 benzylphényldiméthylammonium :

11,8 g. de ce sel quaternaire traités comme en **A**, conduisent à 5 g. d'un composé jaune clair, dont l'analyse centésimale indique l'absence d'azote.

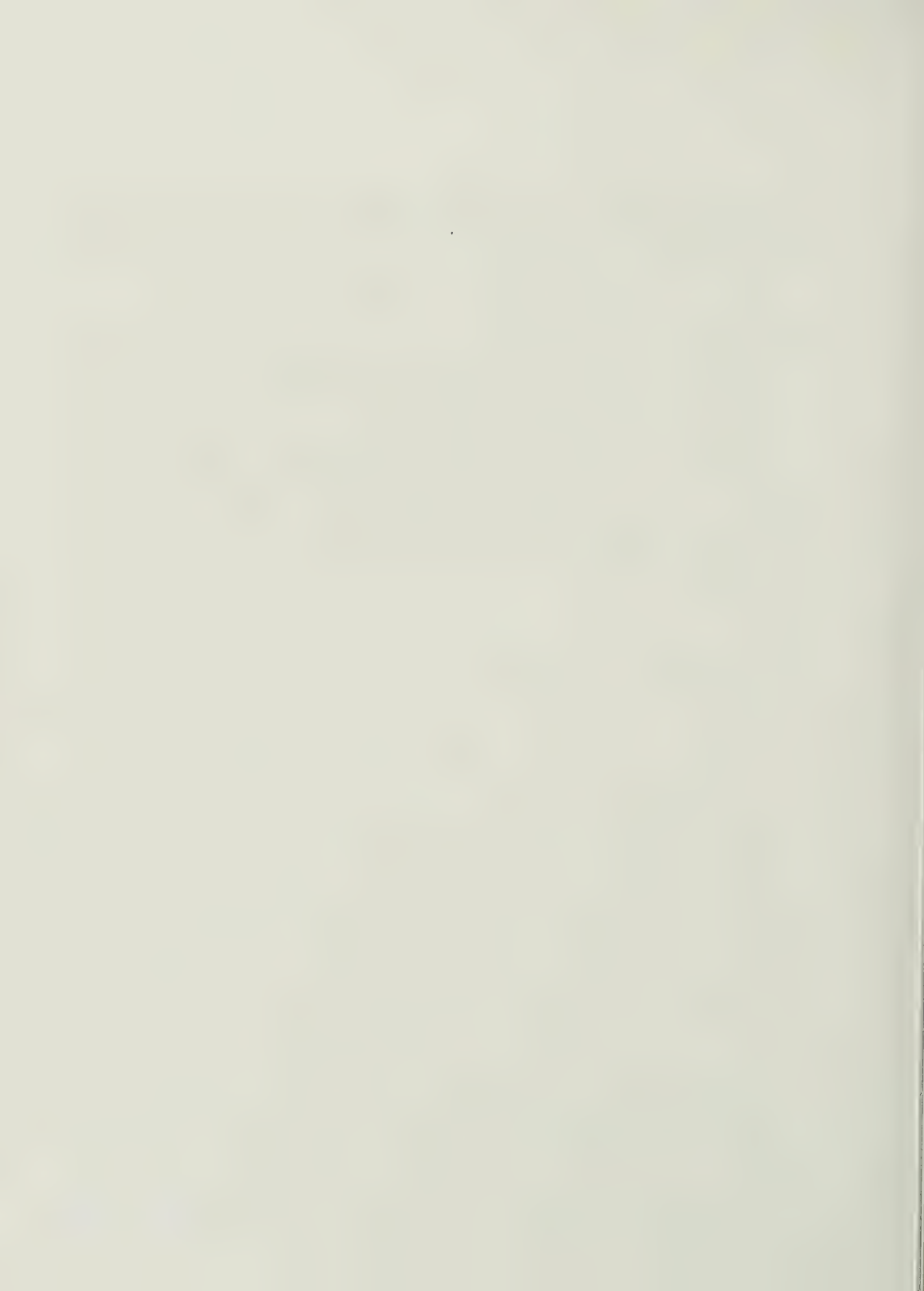
D'autre part, 1,00 g. de ce composé est totalement soluble dans la liqueur de Schweitzer.

Enfin, on n'obtient pas de produit coloré après avoir fait le traitement indiqué en **C** sur le produit brut de la réaction épuisé au préalable par la pyridine à ébullition.

Action du chlorure de (hydroxy-2' méthyl-5' phénylazo)-3 benzyldiméthylammonium :

16 g. du sel quaternaire **23** traités comme en **A** conduisent à 12,5 g. d'un composé jaune d'aspect hétérogène (on opère en présence de 75 cm³ de solution de soude, au lieu de 50 cm³). 1,00 g. de ce composé traité par la liqueur de Schweitzer laisse un dépôt de 560 mg. de poly-(oxy-2' méthyl-5' méthylène-3) azobenzène (**46**), totalement dissous après réduction en milieu acide par le chlorure de titane.

Enfin, le traitement indiqué en **C**, fait sur 1,00 g. du composé brut de la réaction a montré que l'on n'obtient plus que de la cellulose incolore.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. ABDALLAH, Bull. Soc. chim., 1968, 692.
- (2) O. ACHMATOWICZ, W.H. PERKIN, R. ROBINSON, J. chem. Soc., 1932, 500.
- (3) A. ALBERT et E.P. SERJEANT, Ionization of acides and bases, first edition, Methuen and Co Ltd., London, 1962, pp. 140 à 145.
- (4) K. von AUWERS et H.A. SENTER, Ber. 1896, **29**, 1120.
- (5) K. von AUWERS et Ph. BULLMANN, Ber. 1926, **59**, 2719.
- (6) E. BOHNERT, J. Soc. Dyers. Col., 1959, **75**, 581.
- (7) J. von BRAUN, M. KUHN, O. GOLL, Ber. 1926, **59**, 2330.
- (8) J.H. BREWSTER et M.W. KLINE, J. amer. chem. Soc., 1952, **74**, 5179.
- (9) C.L. BUMGARDNER, J. amer. chem. Soc., 1963, **85**, 73.
- (10) A. CAMPBELL, A.H. HOUSTON, J. KENYON, J. chem. Soc. 1947, p. 93.
- (11) D.H. CAMPBELL et A. MALLEY, J. amer. chem. Soc., 1963, **85**, 487.
- (12) P. CARRE, Bull. Soc. chim., 1909, **5**, 286.
- (13) M.E. CHIDDIX et D.I. RANDALL, U.S.P. 3, 301, 846.
- (14) N. COLLIE et S.B. SCHRYVER, J. chem. Soc., 1890, p. 767.
- (15) C.F. CROSS et E.J. BEVAN, Researches on Cellulose, 1895, p. 34.
- (16) D. DAVIDSON et M.T. BOGERT, J. amer. chem. Soc., 1935, **57**, 905.
- (17) T.L. DAWSON, J. Soc. Dyers, Col., 1964, **80**, 134.
- (18) O. DIEFFENBACH, D.R.P. 214, 949 et Chem. Zbl., 1909 II, 1781.
- (19) H. DREYFUS, B.P. 344, 420.
- (20) H. DREYFUS, U.S.P. 1, 947, 464.
- (21) J.L. DUNN et T.S. STEVENS, J. chem. Soc., 1934, 299.
- (22) E.L. ELIEL et R.P. ANDERSON, J. amer. chem. Soc., 1952, **74**, 547.
- (23) G. ERRERA, Gazz. chim. ital., 1888, **18**, 233.
- (24) L.P.A. FERY et L. VAN HOVE, Bull. Soc. chim. belges, 1959, **68**, 65.
- (25) L.P.A. FERY et L. VAN HOVE, Bull. Soc. chim. belges, 1960, **69**, 63.
- (26) L.P.A. FERY, Bull. Soc. chim. belges, 1962, **71**, 376.

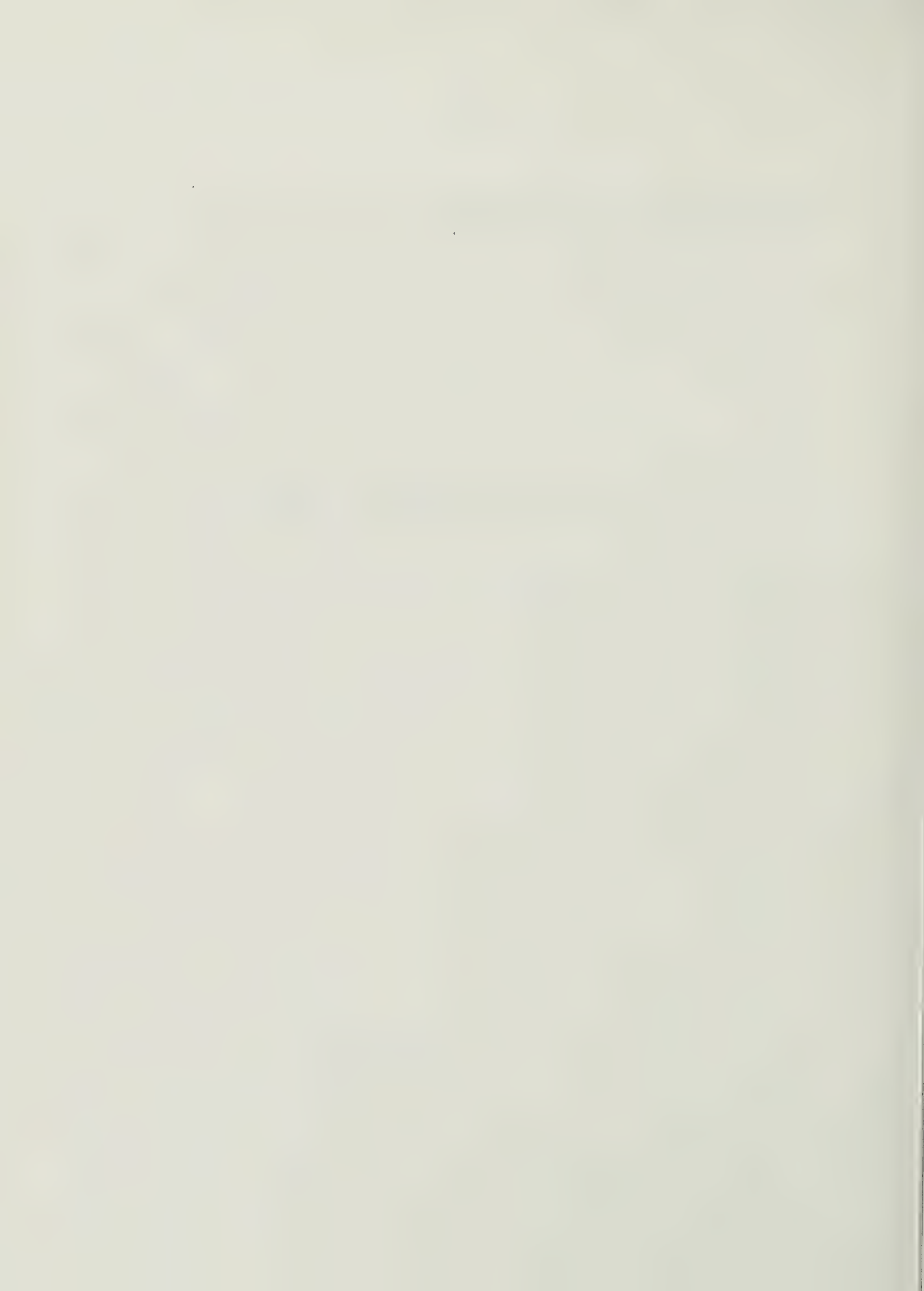
- (27) S. FISEL et T. UNGURENASU, *Analele Stiint. Univ. Al I. Cuza Iasi, Sect. I Chim.* **11 C** (1), 1965, p. 51.
- (28) S. FISEL et T. UNGURENASU, *Bul. Inst. Politeh. Iasi* **11**, 1965, p. 193.
- (29) R. GRICE et L.N. OWEN, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 1947.
- (30) D.V. GRIGORYAN, N.S. ARUTYUNYAN, G.T. MARTIROSYAN, A.T. BABAYAN, *Zh. org. Khim.*, 1967, **3**, 1471.
- (31) S.E. HAZLET et D.A. STAUFFER, *J. org. Chem.*, 1962, **27**, 2021.
- (32) R.V. HENLEY et E.E. TURNER, *J. chem. Soc.*, 1931, p. 1172.
- (33) HLA. BAW, *Quart. J. Indian chem. Soc.*, 1926, **3**, 101 ; et *Chem. Abstr.*, 1926, **20**, 3695.
- (34) E.D. HUGHES et C.K. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1933, p. 69.
- (35) C.K. INGOLD et C.S. PATEL, *J. chem. Soc.*, 1933, p. 68.
- (36) C.K. INGOLD et C.S. PATEL, *J. chem. Soc.*, 1933, p. 526.
- (37) J. JAROUSSE, *C.R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1224.
- (38) G.C. JONES, W.Q. BEARD, C.R. HAUSER, *J. org. Chem.*, 1963, **28**, 199.
- (39) S.W. KANTOR et C.R. HAUSER, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 4122.
- (40) K.P. KLEIN et C.R. HAUSER, *J. org. Chem.*, 1966, **31**, 4276.
- (41) K.P. KLEIN, R.L. VAUX, C.R. HAUSER, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 5802.
- (42) D.N. KURSANOV et V.N. SETKINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 1949, p. 274 ; et *Chem. Abstr.*, 1950, **44**, 158.
- (43) D.N. KURSANOV et V.N. SETKINA, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1949, **65**, 847 ; et *Chem. Abstr.*, 1949, **43**, 6622.
- (44) D.N. KURSANOV et P.A. SOLODKOV, *J. Appl. Chem. (U.R.S.S.)*, 1943, **16**, 351 ; et *Chem. Abstr.*, 1944, **38**, 6551.
- (45) D.N. KURSANOV et S.V. VITT, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 1957, p. 1445 ; et *Chem. Abstr.*, 1957, **51**, 15974-5.
- (46) E. LELLMANN et H. PEKRUN, *Ann. Chem.*, 1890, **259**, 43.
- (47) A.R. LEPLEY et A.G. GIUMANINI, *J. org. Chem.*, 1967, **32**, 1706.
- (48) O. MANABE, H. KONISHI, H. HIYAMA, *J. Soc. org. synth. Chem., (Japon)*, 1963, **21**, 941.
- (49) E. von MEYER et E. SCHWABE, *Abhandl. Math-phys. Klasse Sächs. Ges. Wiss.*, 1909, **31**, 179 ; *Chem. Zbl.* 1909 II, p. 1801 ; et *Chem. Abstr.*, 1911, **5**, 887.
- (50) W. MICHLER et A. GRADMANN, *Ber.*, 1877, **10**, 2078.

- (51) L.M. MINSK et J.J. CHECHAK, U.S.P. 2, 632, 004 et 2, 732, 382 ;
et Chem. Abstr., 1953, **47**, 12071 et 1956, **50**, 6983.
- (52) D.H. PEACOCK, J. Soc. Dyers Col., 1926, **42**, 53.
- (53) A.P. PHILLIPS et A. MAGGIOLO, J. org. Chem., 1950, **15**, 659.
- (54) W.H. PUTERBAUGH et C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1964,
86, 1105.
- (55) C.G. RAISON, J. chem. Soc., 1949, p. 2070.
- (56) H. RATH et U. EINSELE, Melliand Textilb., 1959, **40**, 526.
- (57) J. READ et J. WALKER, J. chem. Soc., 1934, p. 308.
- (58) V.N. RODIONOW, Bull. Soc. chim., 1929, **45**, 120.
- (59) J.B. ROSSELL, J. chem. Soc., 1963, p. 5183.
- (60) R. SCHWYZER, P. SIEBER, K. ZASTKO', Helv. chim. Acta, 1958,
41, 491.
- (61) V.N. SETKINA et D.N. KURSANOV, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,
Odtel. khim. Nauk, 1951, p. 81, et Chem. Abstr., 1952, **46**, 458.
- (62) R.M. SILVERSTEIN et G.C. BASSLER, Spectrometric Identifica-
tion of Organic Compounds, Wiley and Sons Inc., London - New
York, 1963, p. 61.
- (63) H.R. SNYDER et J.H. BREWSTER, J. amer. chem. Soc. 1949,
71, 291.
- (64) H.R. SNYDER et J.H. BREWSTER, J. amer. chem. Soc., 1949,
71, 1058.
- (65) H.R. SNYDER, E.L. ELIEL, R.E. CARNAHAN, J. amer. chem. Soc.,
1950, **72**, 2958.
- (66) H.R. SNYDER, C.W. SMITH, J.M. STEWART, J. amer. chem. Soc.,
1944, **66**, 200.
- (67) H.R. SNYDER et J.C. SPECK, J. amer. chem. Soc., 1939, **61**, 668.
- (68) SOCIETE CIBA, B.P. 209, 273.
- (69) SOCIETE I.C.I., B.P. 772, 030 ; B.P. 774, 925 ; B.P. 781, 930.
- (70) M. SOMMELET, C.R. Acad. Sci., 1922, **175**, 1149.
- (71) M. SOMMELET, C.R. Acad. Sci., 1924, **180**, 76.
- (72) M. SOMMELET, C.R. Acad. Sci., 1937, **205**, 56.
- (73) T.S. STEVENS, J. chem. Soc., 1930, p. 2107.
- (74) T.S. STEVENS, J. chem. Soc., 1932, pp. 1926 et 1932.
- (75) T.S. STEVENS, E.M. CREIGHTON, A.B. GORDON, M. MAC
NICOL, J. chem. Soc., 1928, p. 3193.
- (76) T.S. STEVENS, W.W. SNEDDEN, E.T. STILLER, T. THOMSON,
J. chem. Soc., 1930, p. 2119.
- (77) W. TCHELINZEW et B. PAWLOW, Zh. fiz. Khim., 1913, **45**, 295,
et Chem. Zbl., 1913 I, p. 1962.

- (78) M. TIFFENEAU et K. FUHRER, Bull. Soc. chim., 1914, **15**, 162.
- (79) T. THOMSON et T.S. STEVENS, J. chem. Soc., 1932, p. 55.
- (80) T'UNG YIN YU et CHIN YUNG YEH, Fu Tan Hsüeh Pao, Tzu Jan K'o Hsüeh, 1956, p. 165, et Chem. Abstr., 1961, **55**, 19849.
- (81) Th. VICKERSTAFF, J. Soc. Dyers Col., 1957, **73**, 237.
- (82) R. von WALTHER et A.B. WEINHAGEN, J. Prakt. Chem., 1917, **96**, 50.
- (83) E. WEDEKIND, Ann. Chem., 1899, **307**, 287.
- (84) J. WEGMANN, J. Soc. Dyers Col., 1960, **76**, 205.
- (85) H.E. WINBERG, F.S. FAWCETT, W.E. MOCHER, C.W. THEOBALD, J. amer. chem. Soc., 1960, **82**, 1430.
- (86) G. WITTIG, Angew. Chem., 1951, **63**, 15.
- (87) G. WITTIG, R. MANGOLD, G. FELLETSCHIN, Ann. Chem., 1948, **560**, 116.
- (88) H.M. WUEST, J.A. BIGOT, Th. J. de BOER, J.P. WIBAUT, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschop. Proc. 61 B, 1958, p. 150 ; et Chem. Abstr., 1959, **53**, 2225.
- (89) H.M. WUEST, J.A. BIGOT, Th. J. de BOER, B.v.d. WAL, J.P. WIBAUT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1959, 78, 226 ; et Chem. Abstr., 1959, **53**, 21929.
- (90) N.S. ZONEW, Zh. fiz. Khim., 1916, **48**, 560 ; et Chem. Zbl., 1923 I, p. 1497.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	7
HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIE DES REACTIONS DE BEN- ZYLATION PAR LES SELS QUATERNAIRES BENZYLES	11
Réactions de C-benylation	11
Réactions de N-benylation	14
Réactions de O-benylation	14
Réactions de S-benylation	19
Réactions de transposition	19
SYNTHESE DES SELS D'ARYLAZOBENZYLAMMONIUM	27
Colorants hydroxyméthylés	30
Colorants chlorométhylés	31
Sels d'arylazobenzylammonium	31
ETUDE DES SELS D'ARYLAZOBENZYLAMMONIUM	35
Stabilité	35
Action des bases hétérocycliques	36
Action de l'éthanol	39
Action de l'eau	41
Action des bases alcalines	43
ACTION DES SELS QUATERNAIRES BENZYLES SUR LA CELLULOSE	53
CONCLUSION GENERALE	59
PARTIE EXPERIMENTALE	63
BIBLIOGRAPHIE	99



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

PROTECTION DU TUNGSTÈNE A HAUTE TEMPÉRATURE

Vu, Approuvé
et permis d'imprimer
NANCY, le 2 Avril 1968
Le Doyen,
J. AUBRY

*Cet exemplaire est imprimé à des fins
particulières et ne peut en aucun cas
être vendu.*

Achevé d'imprimer le
à PARIS

Dépôt Légal N°
Faculté des Sciences Éditeur
2° trimestre 1968

